

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, BAUR-ZÜRICH, BENEDICKS-STOCKHOLM, BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJER-
RUM-KOPENHAGEN, BONHÖFFER-FRANKFURT A. M., BORN-GÖTTINGEN, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-
KARLSRUHE, BRÖNSTED-KOPENHAGEN, CENTNERSZWER-WARSCHAU, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN,
COEHN-GÖTTINGEN, COHEN-UTRECHT, DEBYE-LEIPZIG, EBERT-WÜRZBURG, EGGERT-LEIPZIG, EUCKEN-
GÖTTINGEN, v. EULER-STOCKHOLM, FAJANS-MÜNCHEN, FOERSTER-DRESDEN, FRANCK-GÖTTINGEN,
FREUNDLICH-BERLIN, FÜRTH-PRAG, GERLACH-MÜNCHEN, H. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, V. M. GOLD-
SCHMIDT-GÖTTINGEN, GRIMM-LUDWIGSHAFEN, HABER-BERLIN, HAHN-BERLIN, v. HALBAN-FRANK-
FURT A. M., HANTZSCH-DRESDEN, HENRI-ZÜRICH, HERTZ-BERLIN, HERZFELD-BALTIMORE, v. HEVESY-
FREIBURG I. BR., HINSHELWOOD-OXFORD, HUND-LEIPZIG, HÜTTIG-PRAG, JOFFÉ-LENINGRAD, KALL-
MANN-BERLIN, KOSSEL-KIEL, KRÜGER-GREIFSWALD, LADENBURG-BERLIN, LANDÉ-TÜBINGEN,
LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LONDON-BERLIN, LUTHER-DRESDEN, MARK-LUDWIGS-
HAFEN, MECKE-BONN, MEITNER-BERLIN, MEYER-LUDWIGSHAFEN, MITTASCH-OPPAU, MOLES-
MADRID, NERNST-BERLIN, J. UND P. NODDACK-BERLIN, PANETH-KÖNIGSBERG, POLANYI-BERLIN,
RIESENFELD-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHWEIG, SCHMIDT-MÜNSTER, SCHÖTTKY-BERLIN, SEME-
NOFF-LENINGRAD, SIEGBAHN-UPSALA, SMEKAL-HALLE, SVEDBERG-UPSALA, STERN-HAMBURG,
TAYLOR-PRINCETON, THIEL-MARBURG, TUBANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-ROSTOCK,
V. WARTENBERG-DANZIG, WEGSCHEIDER-WIEN, WEIGERT-LEIPZIG, WINTHER-KOPENHAGEN
UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON
M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTFÜHRUNG:
M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

BAND 9

MIT 148 FIGUREN IM TEXT UND AUF 2 TAFELN



LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

A-43

Inhalt von Band 9.

Heft 1.

Ausgegeben im Juli 1930.

	Seite
<i>Alfred Coehn</i> und <i>Heinrich Cordes</i> , Die Quantenausbeute bei der Photochlorierung des Methans. (Mit 6 Figuren im Text)	1
<i>Elis Persson</i> , Röntgenanalyse der Kupfer-Manganlegierungen. (Mit 4 Figuren im Text)	25
<i>Gerhard Herzberg</i> , Das Stickstoffisotop der Masse 15. (Mit 1 Figur im Text)	43
<i>A. A. Balandin</i> , Osmium als Dehydrierungskatalysator für Dekahydronaphthalin. (Mit 2 Figuren im Text)	49
<i>W. Jost</i> , Über den Platzwechselmechanismus in festen Körpern. Die Diffusion von Gold und Silber. (Mit 3 Figuren im Text)	73
<i>H. Sachse</i> , Ferromagnetisches Fe_2O_3 als Modell zur HEISENBERGSchen Theorie des Ferromagnetismus. (Mit 6 Figuren im Text)	83

Heft 2.

Ausgegeben im Juli 1930.

<i>Z. Bay</i> und <i>W. Steiner</i> , Über die Zusammensetzung des aktiven Stickstoffs. Nachweis seiner Bestandteile und Erzeugungsbedingungen. (Mit 11 Figuren im Text)	93
<i>J. C. Ghosh</i> und <i>R. M. Purkayastha</i> , Über die Quantenausbeute bei der Photobromierung organischer Oxyssäuren in ihrer Abhängigkeit von der Frequenz des anregenden Lichtes	128
<i>Arnold Weissberger</i> und <i>Rudolf Sängewald</i> , Über die elektrischen Momente der stereoisomeren Stilbendichloride	133
<i>M. Volmer</i> und <i>H. Kummerow</i> , Der thermische Zerfall des Stickoxyduls. (Mit 4 Figuren im Text)	141
<i>J. C. Ghosh</i> und <i>R. M. Purkayastha</i> , Die Unterschiede im Mechanismus von Additions- und Substitutionsvorgängen bei der Photobromierung von organischen Verbindungen	154
<i>H. Mark</i> und <i>G. v. Susich</i> , Röntgenographische Untersuchung an Methylcellulose. (Mit 1 Figur im Text)	157
<i>K. Hess</i> und <i>C. Trogus</i> , Zur Kenntnis des Röntgen-Faserdiagrammes von Trimethylcellulose und von Triacetylcellulose. II. (Mit 2 Figuren im Text)	160

Heft 3.

Ausgegeben im August 1930.

<i>Kurt Hess</i> und <i>Carl Trogus</i> , Zur Kenntnis des Röntgendiagramms von Papier. Höhere Orientierungen bei Cellulosematerialien. II. (Mit 7 Figuren auf 2 Tafeln)	169
<i>Lew Kowarski</i> , Tautomerie und verwandte Erscheinungen im Lichte der Elektronentheorie der Valenz. (Mit 2 Figuren im Text)	173
<i>Georg Cronheim</i> und <i>Paul Günther</i> , Die Energieausbeute bei der Zersetzung von Chloroform durch Röntgenstrahlen und der Mechanismus dieser und ähnlicher Röntgenreaktionen	201
<i>S. S. Bhatnagar</i> und <i>Krishna Gopal Mathur</i> , Die Chemiluminescenz der Antimonhalogenide. (Mit 7 Figuren im Text)	229

Heft 4 und 5.

Ausgegeben im August 1930.

<i>Nelson W. Taylor</i> , Die Kristallstrukturen der Verbindungen Zn_2TiO_4 , Zn_2SnO_4 , Ni_2SiO_4 und $NiTiO_3$	241
<i>Georg-Maria Schwab</i> und <i>Hermann Schultes</i> , Die Wirkungsweise von Mischkatalysatoren beim Zerfall des Stickoxyduls. (Mit 10 Figuren im Text)	265
<i>Hugh Diamond</i> und <i>Hans Fromherz</i> , Über die Lichtabsorption der Erdalkali-halogenide in wässrigen Lösungen. (Mit 10 Figuren im Text).	289
<i>A. A. Balandin</i> , Heterogene Katalyse und ultraviolette Strahlung. (Mit 2 Figuren im Text)	319
<i>Fritz Weigert</i> , Leipzig und <i>Jitaro Shidei</i> , Kyoto, Photodichroismus und Photoanisotropie. VII. Der Einfluss der Farbe des erregenden Lichtes auf den induzierten Photodichroismus. (Mit 30 Figuren im Text)	329
<i>St. v. Náray-Szabó</i> , Ein auf der Kristallstruktur basierendes Silicatsystem. (Mit 5 Figuren im Text)	356
<i>Emil Ott</i> , Bestimmung des Polymerisationsgrades einiger Modifikationen des Polyoxymethylens mit Hilfe röntgenometrischer Methoden. (Mit 5 Figuren im Text)	378

Heft 6.

Ausgegeben im September 1930.

<i>Alfred Coehn</i> und <i>Theodor Spitta</i> , Der Einfluss der Trocknung auf die Photo-lyse des Kohlendioxyds. (Mit 12 Figuren im Text)	401
<i>Werner Kuhn</i> und <i>E. Braun</i> , Gestalt optischer Absorptionsbanden bei Lösungen	426
<i>H. Cassel</i> und <i>E. Glückauf</i> , Über den Zerfall von Stickoxydul am glühenden Platin. Nach Messungen von W. THRUN. (Mit 4 Figuren im Text).	427
<i>M. v. Stackelberg</i> , Untersuchungen über Carbide. I. Die Kristallstruktur der Carbide MeC_2 . (Mit 14 Figuren im Text).	437

Die Quantenausbeute bei der Photochlorierung des Methans.

Von

Alfred Coehn und Heinrich Cordes.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 5. 30.)

Die Photochlorierung eines Methan-Chlorgemisches erweist sich als Kettenreaktion von besonderer Eigenart: Die Quantenausbeute nimmt mit der Dauer der Belichtung ab. Es werden die Möglichkeiten zur Deutung dieses Verhaltens diskutiert und experimentell geprüft.

Für die Deutung der Versuche über die Quantenausbeute bei der photochemischen Chlorwasserstoffbildung hatte BODENSTEIN¹⁾ auf die Notwendigkeit hingewiesen, eine Reaktionskette anzunehmen. NERNST gab für diese eine Formulierung. Nun wurde in der Folge festgestellt, dass der Ablauf der Reaktion im sichtbaren Licht an die Anwesenheit einer bestimmten minimalen Menge Wasserdampf geknüpft ist²⁾. Unterschreitet der Wasserdampfdruck den Minimalbetrag, dann kann das Zustandekommen der Chlorknallgasvereinigung wieder erzwungen werden durch Einwirkung grösserer Quanten, d. h. des kurzwelligen Ultraviolett³⁾. Dann bleibt aber die Kettenreaktion, die an die Anwesenheit von Wasserdampf geknüpft ist, aus.

Nach diesen Ergebnissen muss gegen zahlreiche weitere Bemühungen, die grosse Ausbeute im sichtbaren Licht durch andere Formulierungen der Kette verständlich zu machen, der Einwand erhoben werden, dass in ihnen der für das Zustandekommen der Kette integrierende Bestandteil, der Wasserdampf, fehlt. Über den Mechanismus der Wirkung des Wasserdampfes eine bestimmte beweisbare Aussage zu machen, ist bisher nicht möglich gewesen. Dass man es mit einer Wirkung des Wasserdampfes von der Wand aus zu tun hat, erscheint nach den Versuchen mit Gasstrahlen im freien Raum⁴⁾ ausgeschlossen. Ebenso konnte die Möglichkeit ausgeschlossen werden, dass der Wasserdampf nur eine Initialwirkung ausübt. Er ist vielmehr nicht nur für die Auslösung, sondern auch für das Fortbestehen der Kette notwendig.

¹⁾ BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. 85, 329. 1913. ²⁾ COEHN und TRAMM, Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 458. 1923. Z. physikal. Ch. 105, 356. 1923. ³⁾ COEHN und JUNG, Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 696. 1923. Z. physikal. Ch. 110, 705. 1924. ⁴⁾ COEHN und HEYMER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1794. 1926.

Offen muss es bleiben, ob der Wasserdampf, wie z. B. in den von uns formulierten Ketten¹⁾, „chemisch“ wirkt, intermediär zerlegt wird, oder „physikalisch“, indem das H_2O -Molekül zufolge seines Dipolcharakters als Ganzes sich anlagert. Eine rein „chemische“ Wirkung ist wenig wahrscheinlich infolge der hohen Dissoziationswärme des Wassers. Aber auch im Falle einer „physikalischen“ Wirkung sollte die Notwendigkeit des Wassers in der Kette im Schema angedeutet werden, damit nicht die irrige Vorstellung erweckt wird, als könne die Kette auch ohne Anwesenheit von Wasserdampf sich ausbilden²⁾.

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um einen Beitrag zur Klärung der Frage nach dem Mechanismus der Wirkung des Wasserdampfes in Reaktionsketten zu bringen, indem die Quantenausbeute bei der Chlorierung des Methans untersucht wird. In einer neueren Arbeit konnten COEHN und ROTHER³⁾ durch einen qualitativen Versuch zeigen, dass bei der Methanchlorierung eine ähnliche Abweichung vom photochemischen Äquivalentgesetz vorliegt, wie bei der Chlorwasserstoffreaktion. Es schien also, als ob in der Methanreaktion ein Analogon zur Chlorwasserstoffreaktion vorläge. Die folgende Untersuchung zeigt jedoch, dass dies nicht der Fall ist, sondern dass bei dieser Reaktion ein neues Moment hinzutritt.

Bestimmung der Quantenausbeute an feuchten Chlor-Methangemischen im sichtbaren Licht.

Als Lichtquelle diente bei der vorliegenden Untersuchung eine Quarzquecksilberlampe, deren Licht mit einem Quarzmonochromator zerlegt wurde. Die Bestimmung der Quantenausbeute geschah im Sichtbaren für die Quecksilberbogenlinie $\lambda = 4358 \text{ \AA}$. Das Reaktionsgefäß war ein 20 cm langes Quarzrohr mit aufgeschmolzenen planparallelen Endplatten.

Die Bestimmung der vom System absorbierten Energie erfolgte in der Weise, dass mit Hilfe einer Photozelle die Schwächung des das Reaktionsgefäß durchsetzenden Lichtbündels bestimmt wurde. Unter Berücksichtigung der Reflexion und Absorption an den Quarzwänden ergibt sich daraus die Zahl der absorbierten Lichtquanten. Die Photozelle war mit einer absolut geeichten Thermosäule verglichen worden, und der Photostrom wurde mit einem Spiegelgalvanometer gemessen.

¹⁾ COEHN und JUNG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 696. 1923. HEYMER, Diss. Göttingen 1926.

²⁾ NORRISH, Trans. Farad. Soc. **63**, 21. 1925. J. chem. Soc. London **127**, 2316. 1925.

³⁾ ROTHER, Diss. Göttingen 1928.

Die Bestimmung des chemischen Umsatzes geschah durch photometrische Messung der Abnahme der Chlorkonzentration, die Quantenausbeute ist daher bezogen auf die Zahl der umgesetzten Chlormoleküle. Als Photometerlampe diente eine 2-Volt-Glühlampe mit Blaufilter; der Photostrom wurde durch Bestimmung der Aufladezeit eines Einfadenelektrometers gemessen. Die Abhängigkeit der Aufladezeit vom Chlordruck wurde empirisch festgestellt, und da die entstehenden Reaktionsprodukte, die Chlorderivate des Methans, im Blau nicht absorbieren, lässt sich die Eichkurve direkt zur Bestimmung des Chlorgehalts des Reaktionsgemisches verwenden.

Als Chlorierungsprodukte des Methans waren in erster Linie Methylchlorid, Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff zu erwarten. Da es denkbar war, dass je nach dem Verhältnis der Konzentration des Methans und des Chlors zu Beginn der Belichtung verschiedene Reaktionsprodukte entstehen würden, wurden in vier Versuchen Chlor und Methan im Verhältnis 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1 und 4 : 1 belichtet. Die Gase wurden einer Chlor- und einer Methanbombe entnommen und durchstrichen zur Trocknung Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure. Nach Füllung des Reaktionsgefäßes im gewünschten Mischungsverhältnis bis zum Gesamtdruck von 1 Atm. wurde das Gasgemisch 12 bis 14 Stunden zur besseren Durchmischung im Dunkeln gelassen. Innerhalb dieser Zeit war ein Umsatz über die Messfehler, die etwa 1 mm Chlorpartialdruck betrug, nicht festzustellen. Die Resultate des ersten Versuchs im Licht der Wellenlänge $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ bei einem Mischungsverhältnis Chlor : Methan = 1 : 1 sind in Fig. 1 wiedergegeben.

Fig. 1a gibt die direkt gemessenen Versuchsdaten wieder. Die gestrichelte Kurve zeigt die Abnahme des Chlordruckes mit der Dauer der Belichtung. Die einzelnen Punkte der Kurve geben den vorhandenen Partialdruck des Chlors in 100 mm Hg an. Die Intensität des Lichts nach Durchstrahlung des Reaktionsgefäßes ist durch die ausgezogene Kurve wiedergegeben, und zwar ist als Mass die Stärke des Photostromes in Skalenteilen des Galvanometers aufgetragen. Die gesamte in das Reaktionsgefäß eingestrahlte Energie entspricht einem Galvanometerausschlag von 14.8 Skalenteilen.

Fig. 1b stellt die aus den Versuchsdaten durch Rechnung sich ergebenden Werte dar. Die feinpunktierte Kurve gibt die vom Gasgemisch absorbierte Energie wieder als Funktion der Belichtungszeit. Die pro Sekunde absorbierte Energie ist angegeben in $3.33 \cdot 10^{13} h\nu/\text{sec}$.

Der andere gestrichelte Kurvenzug gibt die Zahl der pro Sekunde umgesetzten Chlormoleküle wieder in $6.67 \cdot 10^{17}$ Mol/sec. Aus den beiden gestrichelten Kurven ergibt sich der Chlorumsatz pro absorbiertes Quantum. Die ausgezogene Kurve stellt die Quantenausbeute bezogen auf Chlormoleküle dar in 10^3 Mol/h ν als Funktion der Belichtungszeit. Der Maximalwert der Quantenausbeute liegt bei etwa $2 \cdot 10^4$ Mol/h ν . Der anfängliche Anstieg auf diesen Maximalwert wird durch eine Induk-

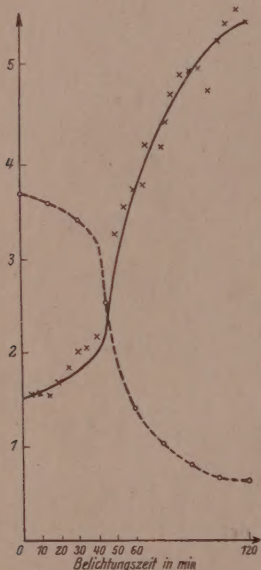


Fig. 1a.

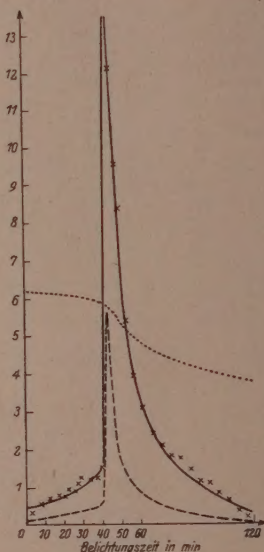


Fig. 1b.

tionsperiode bedingt; der für den Reaktionsmechanismus wesentliche Teil ist der Verlauf der Quantenausbeute nach Erreichung des Maximalwertes.

Die Durchführung der Versuche bei anderen Konzentrationsverhältnissen des Methans und Chlors geschah in der gleichen Weise wie in dem angeführten Versuch. Das gemeinsame Ergebnis ist folgendermassen zusammenzufassen:

Es darf bei der photochemischen Reaktion zwischen Chlor und Methan als sichergestellt gelten, dass eine sehr starke Abweichung von der photochemischen Äquivalenz vorliegt. Die Quantenausbeute erreicht Werte von der Grössenordnung 10^4 Mol/h ν . Sie ist abhängig

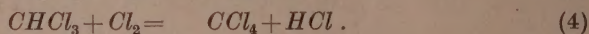
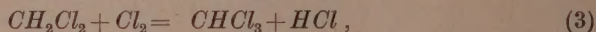
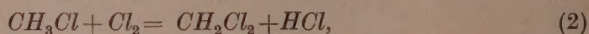
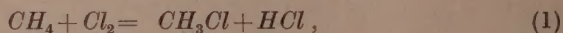
von der Belichtungsdauer in der Weise, dass bei längerer Bestrahlung der Wert für die Ausbeute pro absorbiertes Lichtquant sehr schnell und sehr stark absinkt und sich asymptotisch dem Wert Null nähert, oder aber einen konstanten niedrigen Endwert erreicht. Mit zunehmendem Chlorgehalt der Ausgangsmischung verschiebt sich der Maximalwert der Quantenausbeute zu kleineren Werten, und der Abfall von diesem Höchstwert erfolgt weniger schnell und weniger stark. Eine Dunkelreaktion ist in allen Fällen nicht festzustellen.

Bei allen Versuchen, die mit Bombengasen ausgeführt wurden, zeigt sich das Auftreten eines anfänglichen Induktionsstadiums, in dem ein Ansteigen der Quantenausbeute zu beobachten ist. Um zu prüfen, ob, wie bei der photochemischen Chlorwasserstoffbildung, dieses Induktionsstadium auf Verunreinigungen zurückzuführen ist, wurde ein Belichtungsversuch mit Gasen von besonderer Reinheit durchgeführt. Das Chlor wurde aus Goldchlorid dargestellt, Methan wurde durch mehrfache fraktionierte Destillation des Bombengases gereinigt. Gefettete Hähne wurden vermieden und durch Zertrümmerungsschlüsse ersetzt. Das Quarzreaktionsgefäß war durch einen Quarzglasschliff mit Quecksilberdichtung mit der übrigen Apparatur verbunden.

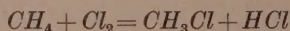
Das Ergebnis der Belichtung der reinen Gase war ein vollständig induktionsfreier Verlauf der Reaktion. Die Quantenausbeute erreichte gleich zu Beginn der Belichtung ihren Maximalwert von $1.6 \cdot 10^4$ Mol/h ν und fiel bei längerer Belichtung stark ab. Dadurch dürfte erwiesen sein, dass die bei den vorigen Versuchen aufgetretene Induktion auf vorhandene Verunreinigungen der Gase zurückzuführen ist. Da die Partialdrucke des Chlors und Methans und somit das Konzentrationsverhältnis nicht bekannt waren, lässt der Versuch keine weiteren quantitativen Folgerungen zu, so dass sich eine Darstellung der Versuchsergebnisse erübrigt.

Um das Absinken der Quantenausbeute, das bei allen Versuchen in gut reproduzierbarer Form nachgewiesen wurde, zu erklären, wurde zunächst folgende Vorstellung über den Reaktionsverlauf der Photochlorierung des Methans entwickelt. Macht man die Annahme, dass bei der Methanchlorierung unter den angewandten Versuchsbedingungen als Reaktionsprodukte die Methanchloride sich bilden, so ist es wahrscheinlich, dass eine Bildung der chlorreichen Produkte stufenweise über die niederen Chlormethane geht. Während der Chlorierung würde zunächst aus Methan und Chlor Methylchlorid entstehen,

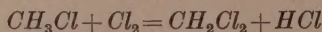
und bei einer bestimmten Konzentration des Methylchlorids wird eine weitere Chlorierung zu Methylenchlorid ermöglicht werden. Es würden also nach einer bestimmten Zeit vier Reaktionen zur gleichen Zeit sich vollziehen:



Da bei der Gleichwertigkeit der vier Valenzen des Kohlenstoffs im Methan kein Grund vorliegt, den atomaren Prozess bei der Substitution eines Chloratoms in den vier Reaktionen als prinzipiell verschieden anzunehmen, so ist es wahrscheinlich, dass ausser der Reaktion (1) ebenso die Reaktionen (2) bis (4) photochemisch verlaufen. Zum mindesten wird man einen Einfluss der Belichtung annehmen können. Die Quantenausbeute bei der Methanchlorierung wird zu Beginn der Belichtung durch die Quantenausbeute der Reaktion



festgelegt werden. Bei allmählich steigender Konzentration des Methylchlorids wird in immer stärkerem Mass die Quantenausbeute der Reaktion



mitbestimmend sein. Im weiteren Verlauf der Chlorierung würde auch die Ausbeute der Reaktionen (3) und (4) auf den Wert der beobachteten Quantenausbeute der gesamten Chlorierungsreaktion von Einfluss sein. Eine Möglichkeit, das experimentell festgestellte Absinken der Quantenausbeute zu erklären, bestünde in der Annahme eines weitaus geringeren Umsatzes für ein Lichtquant bei den Reaktionen (2) bis (4). Da der Abfall zu Beginn der Reaktion besonders stark ist, müsste sehr wahrscheinlich die Reaktion (2) eine weitaus geringere Quantenausbeute zeigen. Aus den Methanchlorierungsversuchen muss weiterhin gefolgert werden, dass die Quantenausbeute einer der Reaktionen (2) bis (4) unter den Wert von $4 \cdot 10^2 \text{ Mol}/h\nu$ sinkt, da anders das Absinken auf diesen Wert in Versuch Nr. 4 (Methan : Chlor = 1 : 4) nicht zu erklären ist. Um diese Vorstellung von dem Reaktionsverlauf zu prüfen, wurde die Quantenausbeute bei der photochemischen Chlorierung von Methylchlorid, Methylenchlorid und Chloroform bestimmt.

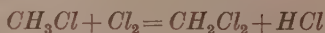
Bestimmung der Quantenausbeute von feuchten Chlormethan-Chlorgemischen im sichtbaren Licht.

Die Bestimmung der Quantenausbeute erfolgte im Licht der Quecksilberlinie $\lambda = 4358 \text{ \AA}$. Die Messung der absorbierten Energie und des chemischen Umsatzes geschah in der gleichen Weise wie bei der Chlorierung des Methans. Das Chlor wurde einer Bombe entnommen und über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Das von Kahlbaum bezogene Methylchlorid, Methylenchlorid und Chloroform wurde im Vakuum eindestilliert. Das Konzentrationsverhältnis des Methylchlorids zum Chlor wurde variiert wie 1 : 1, 1 : 2, und 1 : 3; das des Methylenchlorids zum Chlor wie 1 : 1 und 1 : 2. Der Gesamtdruck der Gasgemischungen betrug in allen Fällen 760 mm Hg. Bei den Chlorierungsversuchen des Methylenchlorids und des Chloroforms wurde die verwandte Apparatur, das Quarzreaktionsgefäß und die Zuleitungen, mit einer elektrischen Heizung versehen. Die planen Endplatten des Belichtungsgefäßes blieben von den Wicklungen frei. Die Temperatur des Gasgemisches betrug bei den Chlorierungsversuchen des Methylenchlorids etwa 105°C und bei denen des Chloroforms 170°C . Die in allen Fällen trotz des angestrebten Reinheitsgrades des Gasgemisches auftretende Induktionsperiode ist auf die geringen Verunreinigungen des Bombenchlors zurückzuführen. Man muss daraus auf eine sehr starke Empfindlichkeit der Reaktion gegenüber Spuren von Fremdgasen schließen.

Das Ergebnis der Untersuchung der photochemischen Methylchloridchlorierung lässt sich folgendermassen zusammenfassen. Da das Gemisch nach der Einfüllung zur besseren Durchmischung der Gase 12 bis 14 Stunden im Dunkeln belassen wurde, bevor die Belichtung einsetzte, und da ein Absinken der Chlorkonzentration während dieser Zeit nicht zu bemerken war, so ergibt sich, dass bei Zimmertemperatur eine Chlorierung im Dunkeln nicht in messbarem Mass stattfindet. Die zeitliche Änderung der Quantenausbeute zeigt qualitativ den gleichen Verlauf wie bei der Photochlorierung des Methans. Nach einer anfänglichen Induktionsperiode erreicht die Quantenausbeute ihren Maximalwert und fällt bei weiterer Belichtung sehr schnell und stark ab. Die Versuche mit chlorreichen Gemischen ergeben eine Abnahme des Maximalwertes der Quantenausbeute mit steigendem Chlorgehalt des Ausgangsgemisches, und das Absinken der Ausbeute erfolgt weniger stark. Die Fig. 2a und b beziehen sich auf ein Gemisch Methylchlorid : Chlor = 1 : 1. Die Darstellung entspricht der Wiedergabe der Er-

gebnisse des Belichtungsversuchs eines Methan-Chlorgemisches in Fig. 1. Die Bedeutung der einzelnen Kurven ist die gleiche wie dort.

Die experimentelle Prüfung hat damit ergeben, dass das bei der Methanchlorierung beobachtete Absinken des chemischen Umsatzes pro absorbiertes Lichtquant nicht auf eine weit geringere Quantenausbeute der Reaktion



zurückzuführen ist. Die Quantenausbeute ist von der gleichen Grössenordnung wie bei der Chlorierung des Methans.

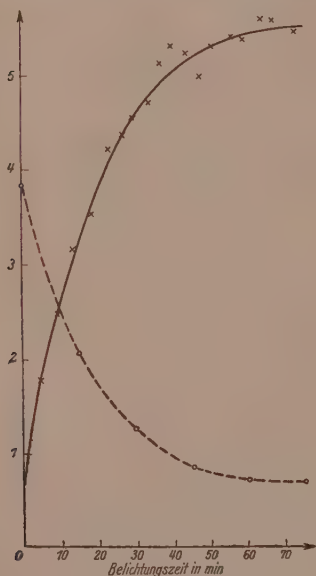


Fig. 2a.

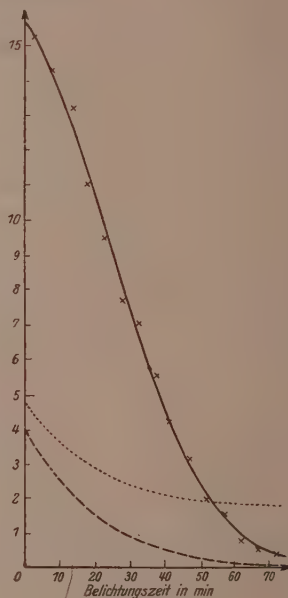


Fig. 2b.

Auch bei den Chlorierungsversuchen des Methylenchlorids ist eine Dunkelreaktion bei den angewandten Temperaturen in merklichem Umfange nicht festzustellen. Die Photochlorierung verläuft qualitativ ebenso wie die des Methans und des Methylchlorids. Die Chlorierung bei höherem Chlorgehalt lässt ähnliche Gesetzmässigkeiten erkennen wie die des Methans und Methylchlorids mit veränderlichem Chlorgehalt der Ausgangsgemische. Das Ergebnis der Bestimmung der Quantenausbeute bei einem Gemisch Methylenchlorid : Chlor = 1 : 1 ist

in Fig. 3a und 3b aufgetragen. Die Art der Darstellung ist die gleiche wie in den vorigen Figuren. Die Quantenausbeute ist auch hier von derselben Grössenordnung wie bei der Methanchlorierung.

Bei der Photochlorierung des Chloroforms, die aus technischen Gründen nicht über lange Zeit erstreckt werden konnte, zeigt sich im

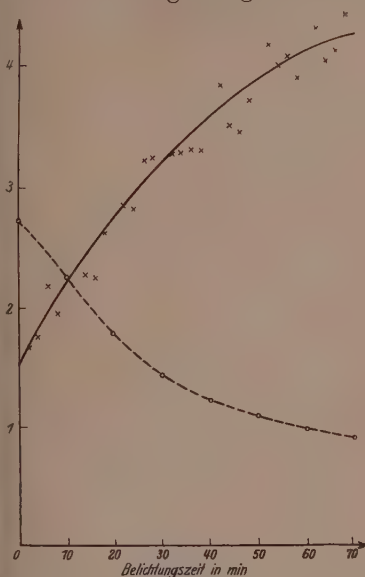


Fig. 3a.

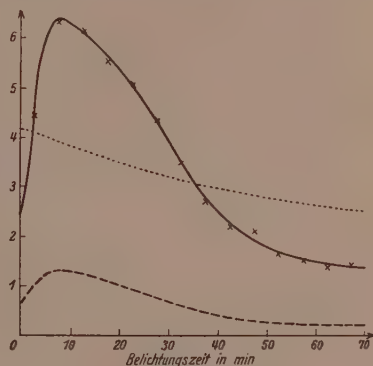


Fig. 3b.

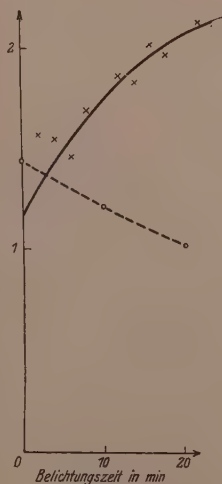


Fig. 4a.

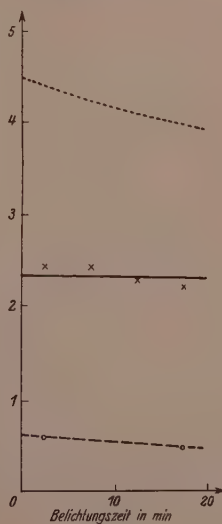


Fig. 4b.

Gegensatz zu den vorigen Versuchen eine Konstanz der Quantenausbeute. Die Versuchsergebnisse sind in den Fig. 4a und 4b wiedergegeben, und zwar ist die Bedeutung der Kurven die gleiche wie in den vorigen Figuren.

Die Abweichungen der Quantenausbeute von dem Wert $2.4 \cdot 10^3 \text{ Mol}/h\nu$ liegen innerhalb der Fehlergrenze, da eine um 1 mm fehlerhafte Bestimmung des chemischen Umsatzes bereits eine Abweichung der Quantenausbeute um etwa 10 % zur Folge hat. Zum mindesten ist ein starker Abfall der Ausbeute für ein absorbiertes Lichtquant nicht festzustellen. Die Annahme einer langdauernden Induktionsperiode ist bei diesem Versuch unwahrscheinlich, da in gleicher Weise wie in den vorigen Versuchen Verunreinigungen durch Luft und Fettdämpfe möglichst vermieden worden sind. Obwohl die Quantenausbeute bei der Photochlorierung des Chloroforms einen sehr viel geringeren Zahlenwert hat als der Maximalwert bei der Methanchlorierung beträgt, so ist der zeitliche Abfall des relativen Umsatzes der vorigen Versuche nicht durch dieses Versuchsergebnis zu erklären, da ein Absinken der Quantenausbeute unter diesen Wert mehrfach mit Sicherheit beobachtet wurde.

Bestimmung der Quantenausbeute an feuchten Chlor-Methangemischen im ultravioletten Licht.

Zur Prüfung der Frage, ob die Reaktion abhängig ist von der Wellenlänge, insbesondere, ob der Reaktionsverlauf bei der Bestrahlung des Gasgemisches mit grösseren Quanten, mit ultraviolettem Licht, verschieden ist von dem bei Belichtung mit der bisher benutzten Linie $\lambda = 4358 \text{ \AA}$, wurde die Bestimmung der Ausbeute für das Wellenlängengebiet $\lambda = 2537$ bis 2654 \AA vorgenommen. Für die Bestimmung im Ultraviolett musste ein Wellenlängenbereich ausgesondert werden, weil bei zu geringer Intensität die Messgenauigkeit der Energie gering ist. Als Schwerpunkt wurde für die Berechnungen $\lambda = 2570 \text{ \AA}$ benutzt. Das Mischungsverhältnis von Methan und Chlor war 1 : 1, die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei den Belichtungsversuchen im Sichtbaren. Während des Versuchs stellte sich heraus, dass eine genauere Messung des zeitlichen Verlaufs der Grösse der Ausbeute nicht möglich war. Obwohl bereits nach kurzer Zeit eine deutliche Abnahme der Chlorkonzentration zu bemerken war, stieg die im Ultraviolett absorbierte Energie langsam mit der Belichtungsdauer an. Als Erklärung musste angenommen werden, dass die Reaktionsprodukte selbst absor-

bieren in dem Gebiet $\lambda = 2537$ bis 2654 \AA . Da aber die von den entstandenen Chlorierungsprodukten absorbierte Energie wahrscheinlich zum Teil nur zur Erhöhung der kinetischen Energie der Moleküle beiträgt, so ist eine Berechnung der photochemisch wirksamen Energie nicht möglich. Die gesamte absorbierte Energie ist grösser als der in Rechnung zu setzende Wert, und der Zahlenwert der Quantenausbeute würde zu klein sein. Immerhin ist der Unterschied der gesamten und der vom Chlor absorbierten Energie nicht so gross, dass sich ein wesentliches Verschieben der qualitativen Ergebnisse herausstellen könnte. Die Ergebnisse der Belichtung sind in Fig. 5a und 5b verzeichnet. Die Bedeutung der einzelnen Kurven ist die gleiche wie in den vorigen Versuchen.

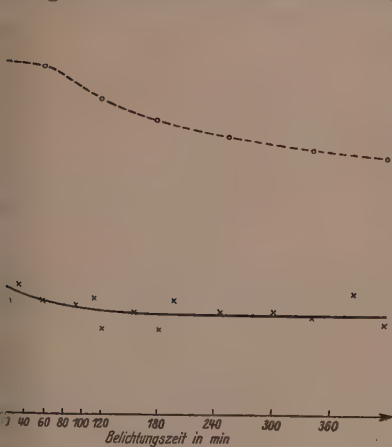


Fig. 5a.

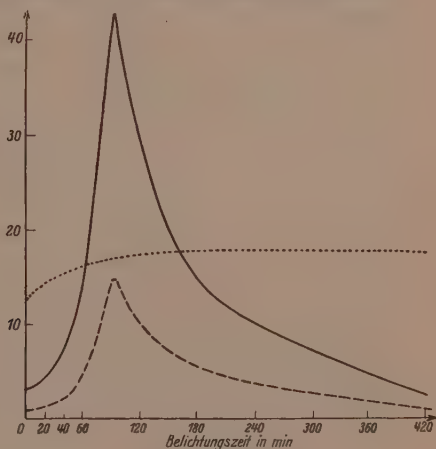


Fig. 5b.

Die verzeichneten Werte für die Quantenausbeute werden zu Beginn der Belichtung wenig, bei längerer Dauer des Versuchs stärker von den wahren, zahlenmässig höheren Werten abweichen. Der Abfall der Quantenausbeute wird weniger steil erfolgen. Der Versuch zeigt auch im Ultraviolett ein Absinken der Quantenausbeute mit zunehmender Konzentration der Reaktionsprodukte. Der Anstieg der Ausbeute zu Beginn dürfte in gleicher Weise wie bei den vorigen Versuchen auf eine durch Verunreinigungen hervorgerufene Induktionsperiode zurückzuführen sein. Ob dem ungemein hohen Wert der Quantenausbeute von $4 \cdot 10^4 \text{ Mol}/h\nu$ besondere Bedeutung beizumessen ist, bleibt zu entscheiden, wahrscheinlich ist der Reaktionsverlauf im Sichtbaren und im Ultraviolett gleich.

Bestimmung der Reaktionsprodukte der Methanchlorierung.

Zur Klärung des Reaktionsverlaufs bei der Methanchlorierung war zu untersuchen, welche Chlorierungsprodukte des Methans unter den angewandten Versuchsbedingungen entstehen. Die Angaben in früheren Arbeiten sind einestheils widerspruchsvoll, zum anderen können sie nicht auf die vorliegende Untersuchung angewandt werden, weil die Versuchsbedingungen abweichen. Es erscheint denkbar, dass je nach der Wellenlänge des zur Bestrahlung verwandten Lichts die Reaktion zu anderen Produkten führt. Eine chemische Analyse kam der geringen Substanzmengen wegen nicht in Frage. Da nach unveröffentlichten Versuchen von COEHN und ROTHER die Intensität der Bestrahlung gleichfalls von Einfluss auf die Reaktionsprodukte ist, konnte eine Belichtung strömender Gase und Anreicherung der Reaktionsprodukte nicht durchgeführt werden. Für den vorliegenden Zweck erwies sich folgende Methode als ausreichend.

Das nach der Belichtung im Reaktionsgefäß befindliche Gasgemisch wird bestehen können aus den Chlorierungsprodukten, der entstandenen Salzsäure, dem restlichen Chlor und dem Methan. Geht man von der Voraussetzung aus, dass als Reaktionsprodukte ausschliesslich die Chlorderivate von Paraffinkohlenwasserstoffen in Frage kommen, und nimmt man näherungsweise vollständigen Umsatz an, so lassen sich die Konzentrationen der Komponenten in Prozenten des Gesamtinhalts angeben. Ausgehend von einem Gemisch gleicher Teile Methan und Chlor sind für die einzelnen möglichen Reaktionen die Konzentrationen in der Tabelle 1 angegeben. Die Werte gelten für vollständigen Umsatz.

Aus der Tabelle 1 ist zu ersehen, dass durch quantitative Bestimmung des Gehalts des Gemisches an Salzsäure und Chlor eine Entscheidung zu erbringen ist, welcher Gruppe der Reihe der Grenzkohlenwasserstoffe das Chlorderivat entspricht. Die Unterscheidung zwischen den einzelnen Chlorierungsstufen der verschiedenen Homologen ist durch Bestimmung des Chlor- und Salzsäuregehalts allein nicht möglich.

Im folgenden seien die Versuchsergebnisse für die Analyse eines Gemisches gleicher Teile Methan und Chlor bei Belichtung mit $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ wiedergegeben. Um die Resultate der Untersuchung auf die vorher angestellten Versuche übertragen zu können, wurde darauf geachtet, dass die Versuchsbedingungen in keiner Weise voneinander

Tabelle 1.

Reaktion	Konzentration in Prozent des Gesamtinhalts			
	Chlorierungs- produkt	Salzsäure	Methan	Chlor
$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$	50	50	0	0
$CH_4 + 2 Cl_2 = CH_2Cl_2 + 2 HCl$	25	50	25	0
$CH_4 + 3 Cl_2 = CHCl_3 + 3 HCl$	16.67	50	33.33	0
$CH_4 + 4 Cl_2 = CCl_4 + 4 HCl$	12.5	50	37.5	0
$2 CH_4 + Cl_2 = C_2H_6 + 2 HCl$	25	50	0	25
$2 CH_4 + 2 Cl_2 = C_2H_5Cl + 3 HCl$	25	75	0	0
$2 CH_4 + 3 Cl_2 = C_2H_4Cl_2 + 4 HCl$	16.67	66.67	16.67	0
$2 CH_4 + 4 Cl_2 = C_2H_3Cl_3 + 5 HCl$	12.5	62.5	25	0
$2 CH_4 + 5 Cl_2 = C_2H_2Cl_4 + 6 HCl$	10	60	30	0
$2 CH_4 + 6 Cl_2 = C_2HCl_5 + 7 HCl$	8.33	58.33	33.33	0
$2 CH_4 + 7 Cl_2 = C_2Cl_6 + 8 HCl$	7.14	57.14	35.71	0
$3 CH_4 + 2 Cl_2 = C_3H_8 + 4 HCl$	16.67	66.67	0	16.67
$3 CH_4 + 3 Cl_2 = C_3H_7Cl + 5 HCl$	16.67	83.33	0	0
$3 CH_4 + 10 Cl_2 = C_3Cl_8 + 12 HCl$	5	60	35	0

usw.

abwichen. Die eingestrahelte Energie betrug $2.5 \cdot 10^{14} h\nu/\text{sec}$, die Belichtungsdauer war 8 Stunden. Während der Belichtung zeigte sich eine Druckabnahme von 700 auf 691 mm Hg. Als wasserlöslich erwiesen sich 58.8 % des Gesamtgasvolumens. Die Bestimmung der Salzsäure durch Titration mit $1/10$ norm. KOH und Phenolphthalein als Indicator ergab einen Salzsäuregehalt von 47.7 % des Gasgemisches. Das nicht umgesetzte Chlor wurde jodometrisch mit $1/10$ norm. Thiosulfatlösung und Jodkalium unter Verwendung von Stärke als Indicator zu 2.27 % bestimmt. Aus den Werten der Absorptionsfähigkeit des Chlors in Wasser ergibt sich, dass vollständige Absorption des Chlors stattgefunden haben muss. Die Salzsäurebildung bei vollständigem Umsatz lässt sich extrapolieren zu 50 %. Daraus folgt, dass als Reaktionsprodukte lediglich die Chlorderivate des Methans in Frage kommen. Um eine Entscheidung zwischen Methylchlorid, Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff herbeizuführen, ist zu beachten, dass von den vier Chlormethanen nur Methylchlorid wasserlöslich ist. Im Falle einer ausschliesslichen Bildung von Methylchlorid hätte eine vollständige Absorption stattfinden müssen. Da aber die wasserlöslichen Bestandteile zu 58.8 % ermittelt wurden, ist eine ausschliessliche

Bildung von Methylchlorid sicher nicht eingetreten. Ein anderer Umstand spricht für die wenigstens teilweise Bildung höherer Chlor-derivate. Trotz sorgfältiger Reinigung zeigten die Wände des Reaktionsgefässes nach der Belichtung einen fettigen Belag. Ferner ist die beobachtete Druckerniedrigung nur bei teilweiser Bildung von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff zu verstehen. Eine ausschliessliche Bildung von Chloroform ist auf Grund des Dampfdruckes unwahrscheinlich. Es ist also als wahrscheinlich anzusehen, dass unter den angewandten Bedingungen bei der Photochlorierung des Methans nebeneinander die vier Chlorierungsstufen des Methans erreicht werden.

Die Analyse des Gasgemisches hat ergeben, dass selbst nach langer Belichtung ein vollständiger Umsatz des Chlors nicht eingetreten ist. Diese Tatsache konnte noch dadurch bestätigt werden, dass eine Messung des Absorptionsspektrums eines 15 Stunden lang bestrahlten Gemisches sehr ausgeprägt das von v. HALBAN und SIEDENTOPF¹⁾ bestimmte Maximum der Chlorabsorption bei $\lambda = 3350 \text{ \AA}$ ergab. Der relativ grosse Chlorgehalt am Ende der langdauernden Bestrahlung ist als weiterer Beweis anzusehen, dass die Quantenausbeute mit der Belichtungszeit absinkt und sehr kleine Werte annimmt.

Um zu entscheiden, ob bei genügendem Chlorgehalt zu Beginn der Belichtung die Photochlorierung vollständig bis zum Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt werden kann, wurde in gleicher Weise ein Gemisch aus einem Teil Methan und vier Teilen Chlor belichtet. Die Wellenlänge des verwandten monochromatischen Lichts war $\lambda = 4358 \text{ \AA}$, die Intensität die gleiche wie im Versuch vorher. Die Belichtungszeit betrug 16 Stunden. Die Konzentrationen der einzelnen Reaktionsprodukte und des restlichen Methans und Chlors bei Annahme vollständigen Umsatzes sind für das Konzentrationsverhältnis Methan:Chlor = 1 : 4 in Tabelle 2 wiedergegeben.

Die Versuchsergebnisse waren folgende. Nach 16stündiger Belichtung fiel der Druck von 700 auf 559.5 mm Hg, also um 20%. Als wasserlöslich erwiesen sich 97% des gesamten gasförmigen Gemisches. Ebenso wie im vorigen Versuch zeigten die Gefässwandungen einen fettigen Belag, und ausserdem war am Boden des Quarzgefässes die tropfenförmige Abscheidung eines Reaktionsprodukts in flüssiger Phase zu bemerken. Die in gleicher Weise vorgenommene Bestimmung

¹⁾ H. v. HALBAN und K. SIEDENTOPF, Z. physikal. Ch. **103**, 71. 1922.

Tabelle 2.

Reaktion	Konzentration in Prozent des Gesamteinhalts			
	Chlorierungs- produkt	Salzsäure	Methan	Chlor
$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$	20	20	0	60
$CH_4 + 2 Cl_2 = CH_2Cl_2 + 2 HCl$	20	40	0	40
$CH_4 + 3 Cl_2 = CHCl_3 + 3 HCl$	20	60	0	20
$CH_4 + 4 Cl_2 = CCl_4 + 4 HCl$	20	80	0	0
$2 CH_4 + Cl_2 = C_2H_6 + 2 HCl$	10	20	0	70
$2 CH_4 + 2 Cl_2 = C_2H_5Cl + 3 HCl$	10	30	0	60
$2 CH_4 + 3 Cl_2 = C_2H_4Cl_2 + 4 HCl$	10	40	0	50
$2 CH_4 + 4 Cl_2 = C_2H_3Cl_3 + 5 HCl$	10	50	0	40
$2 CH_4 + 5 Cl_2 = C_2H_2Cl_4 + 6 HCl$	10	60	0	30
$2 CH_4 + 6 Cl_2 = C_2HCl_5 + 7 HCl$	10	70	0	20
$2 CH_4 + 7 Cl_2 = C_2Cl_6 + 8 HCl$	10	80	0	10
$3 CH_4 + 2 Cl_2 = C_3H_8 + 4 HCl$	6.67	26.67	0	66.67
$3 CH_4 + 3 Cl_2 = C_3H_7Cl + 5 HCl$	6.67	33.33	0	60
:				
$3 CH_4 + 10 Cl_2 = C_3Cl_8 + 12 HCl$	6.67	80	0	13.33

usw.

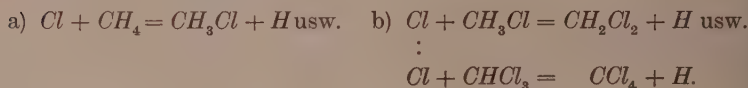
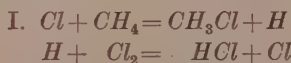
der Salzsäure und des Chlors ergab einen Gehalt des Gemisches an Salzsäure von 76.7 % und an Chlor von 11.6 %. Die beobachtete Druckabnahme ist nur zu erklären, wenn die Bildung eines Methanderivats erfolgt ist. Die übrigen Versuchsdaten lassen erkennen, dass auch in diesem Falle eine gleichzeitige Bildung aller vier Chlormethanderivate vor sich geht, eine quantitative Chlorierung zu Tetrachlorkohlenstoff ist selbst nach 16stündiger Belichtung nicht eingetreten.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen mit ziemlicher Sicherheit auf den Reaktionsverlauf schliessen. Die Photochlorierung des Methans verläuft bei den angewandten Versuchsbedingungen in der Weise, dass zunächst die Bildung von Methylchlorid einsetzt. Nachdem eine gewisse Konzentration des Methylchlorids erreicht ist, erfolgt die gleichzeitige Chlorierung zu Methylenchlorid. Ebenso bilden sich im weiteren Verlauf gleichzeitig Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

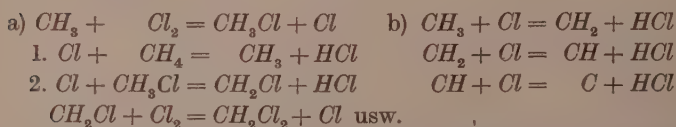
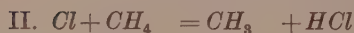
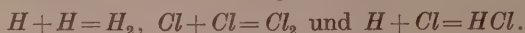
Die gleichfalls vorgenommene Analyse des im Ultraviolett bei $\lambda = 2537$ bis 2654 \AA chlorierten Methans lieferte den Beweis, dass die Reaktionsprodukte die gleichen sind wie bei der Belichtung des Gemisches mit der Quecksilberlinie $\lambda = 4358 \text{ \AA}$.

Deutung der Versuchsergebnisse.

Zur Erklärung der hohen Quantenausbeute bei der Photochlorierung des Methans wird man eine der Chlorwasserstoffkette ähnliche Reaktionskette anzunehmen haben. Der Primärakt der Belichtung ist die Dissoziation des Chlormoleküls in Atome (von denen sich das eine im metastabilen $2^2 P_{1/2}$ -Zustand befindet). Nach einer Überlegung von HEYMER¹⁾, der im gleichen Institut bei der Photochlorierung des Methans bereits qualitativ eine Abnahme der Quantenausbeute gefunden hat, sind anschliessend zwei Gruppen von Sekundärreaktionen möglich.

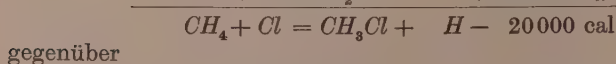
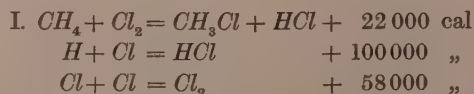


Das Abbrechen der Kette erfolgt durch

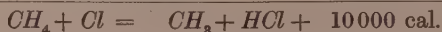
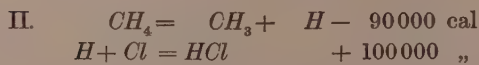


Die Reaktion $\text{Cl} + \text{Cl} = \text{Cl}_2$ führt im Dreierstoss zum Abreißen der Kette. Ebenso können durch $\text{Cl} + \text{CH}_3$, $\text{Cl} + \text{CH}_2\text{Cl}$. . . , $\text{CH}_3 + \text{CH}_3$. . . , die aktiven Gruppen der Kette entzogen werden.

Die Berechnung der Wärmetönung der einzelnen Reaktionen nach den vorliegenden Daten lässt das Schema II wahrscheinlicher erscheinen.



gegenüber



¹⁾ G. HEYMER, In Anknüpfung an seine Dissertation. Göttingen 1926.

Das Absinken der Quantenausbeute der Methanchlorierung mit der Belichtungszeit lässt sich auf Grund der vorstehenden Reaktionsschemata nicht ohne zusätzliche Annahmen erklären. Die anfangs entwickelte Vorstellung von dem Reaktionsverlauf lässt sich nicht halten. Es ist nicht möglich, die Abnahme der Quantenausbeute durch die Annahme zu deuten, dass die Chlorierung in vier voneinander verschiedenen Stufen sich vollzieht und die gemessene Quantenausbeute sich jeweils aus den Quantenausbeuten der vier Teilreaktionen nach Massgabe der Konzentration der Methanchloride zusammensetzt.

Es wäre ferner denkbar, dem im Reaktionsgemisch enthaltenen Wasserdampf eine entscheidende Rolle zuzuschreiben. Die Übereinstimmung der Chlormethanreaktion und der Chlorwasserstoffreaktion lässt es nicht unwahrscheinlich erscheinen, dass die Quantenausbeute mit zunehmender Trocknung des Reaktionsgemisches absinkt. Würde man also annehmen, dass innerhalb der Reaktionskette, die sich bei Belichtung feuchter Chlor-Methangemische ausbildet, Wasser verbraucht wird, so würde sich daraus ein Absinken der Quantenausbeute ergeben können. Da Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff in wässriger Emulsion verseift werden¹⁾, ist eine Reaktion der entstehenden Produkte mit Wasser denkbar. Gegen eine solche Annahme lässt sich folgendes anführen.

Der Einfluss des Wassers auf die Reaktion kann von zweierlei Art sein, es kann die Reaktionsgeschwindigkeit dem jeweils vorhandenen Wasserdampfdruck proportional sein, oder es kann ein kritischer Wasserdampfdruck auftreten, wie bei der Chlorwasserstoffreaktion beobachtet wurde. Oberhalb dieses kritischen Wasserdampfdruckes würde der Umsatz in Form einer Kette stattfinden, und die Länge der Reaktionskette wäre vom Wasserdampfdruck weitgehend unabhängig; unterhalb aber würde es nicht zur Ausbildung einer Kettenreaktion kommen, die Quantenausbeute wäre sehr viel kleiner.

Träfe die erste Möglichkeit zu, so müsste der anfänglich beobachtete Wert der Quantenausbeute eine Funktion des Wasserdampfdruckes des Reaktionsgemisches vor Beginn der Belichtung sein. Obwohl aber bei den einzelnen vergleichbaren Versuchen der Wasserdampfdruck sicherlich nicht gleich gewesen ist, zeigt sich ein Unterschied in der angedeuteten Art nicht. Würde die zweite Möglichkeit zutreffen, würde also ein kritischer Wasserdampfdruck existieren, so müsste beim

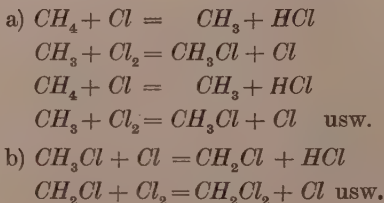
¹⁾ BENRATH, Lieb. Ann. 382, 224. 1911.

Unterschreiten dieses kritischen Druckes ein plötzliches Absinken der Quantenausbeute von dem Anfangswert auf den Endwert zu beobachten sein. Man würde erwarten, dass wenigstens bei einigen Versuchen die Quantenausbeute eine Zeitlang auf einem Wert von der Grössenordnung $10^4 \text{ Mol}/h\nu$ bliebe, um dann plötzlich auf einen geringeren Wert abzufallen. Die Versuche ergeben aber stets einen starken Abfall gleich zu Beginn der Reaktion. Eine Deutung des Abfalls der Quantenausbeute aus einer Mitwirkung des Wassers erscheint demnach unwahrscheinlich.

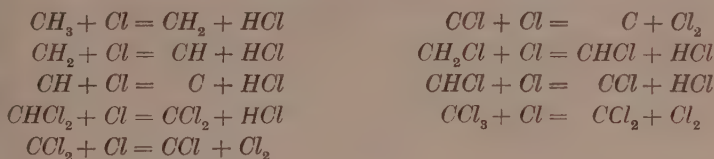
Legt man ein der NERNSTschen Kette analoges Reaktionsschema zugrunde, so muss die mit der Belichtungszeit geringer werdende Quantenausbeute so gedeutet werden, dass mit der Zeit die Länge der Reaktionskette verkürzt wird, d. h. dass die Wahrscheinlichkeit der die Kette abbrechenden Reaktionen gegenüber den Teilreaktionen innerhalb der Kette wächst. Die Verkürzung der Kette ist offenbar dem Umsatz proportional, so dass entweder das Verschwinden eines Reaktionsteilnehmers oder die Bildung eines Reaktionsproduktes die Wahrscheinlichkeit der zum Abbruch der Kette führenden Reaktionen vergrössert.

Die Bildung von CCl_4 und HCl und die Abnahme von CH_4 und der chlorierbaren Chlormethane und des Cl_2 während der Belichtung lässt ohne weitere Annahme eine Deutung für die Abnahme der Quantenausbeute nicht zu. Man wird vielmehr zur Erklärung der Versuchsergebnisse annehmen müssen, dass mit der Bildung der Salzsäure die Entstehung eines Molekülkomplexes innerhalb der Kette gefördert wird, und dass hierdurch mittelbar die Wahrscheinlichkeit des Auftretens solcher Reaktionen begünstigt wird, die den Abbruch der Kette fördern. Eine auf Grund der Annahme eines solchen intermediär auftretenden Molekülkomplexes durchgeführte Formulierung der Vorgänge ist folgende:

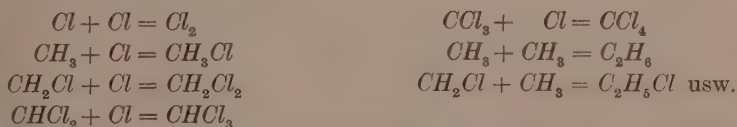
Das wahrscheinlichere Reaktionsschema der Methanchlorierung hat die Form:



Ausser diesen Reaktionen sind folgende Kettenglieder denkbar:



Zum Abbruch führen:

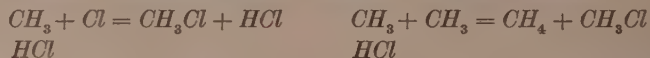


Man muss annehmen, dass einzelne Reaktionen, die zur Bildung von atomarem Kohlenstoff führen, nicht möglich sind, oder aber dass zur Ausbildung solcher Reaktionen Radikale und Chloratome besonders hoher kinetischer Energie notwendig sind, so dass die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Kohlenstoff unter gewöhnlichen Umständen sehr gering ist. Erst bei gleichzeitig hoher Konzentration sowohl der Radikale als auch der Chloratome ist die Wahrscheinlichkeit hinreichend gross, dass es zur Aufspaltung des Radikals und damit zur Abscheidung von Kohlenstoff kommt. Die bei der Bildung von elementarem Kohlenstoff freiwerdende Energie verursacht dann ein starkes Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit. Die gleichzeitige hohe Konzentration der Radikale und der Chloratome wird erreicht durch intensive Bestrahlung des Gasgemisches mit genügend kurzwelligem Licht. Die Ausbildung einer Explosion und die Abscheidung von Kohlenstoff tritt also nur in stark bestrahlten Gemischen ein.

Die Wahrscheinlichkeit der Reaktionen vom Typus $CH_3 + CH_3$ wird um so grösser sein, je grösser die Konzentration der Radikale wird, und je grösser die Wahrscheinlichkeit der Dreierstösse ist. Die Konzentration der Radikale wächst mit Steigerung der eingestrahnten Energie und höherer Chlorkonzentration, so dass die Bildung von Äthanprodukten bei grosser Intensität der Bestrahlung und hohem Chlorgehalt verständlich wird.

Auch die weiteren angeführten Reaktionen, die zum Abbruch der Kette führen, sind nur im Dreierstoss möglich, also selten. Dadurch wird es erklärlich, dass die Quantenausbeute wenigstens zu Beginn der Reaktion Werte von der Grössenordnung $10^4 \text{ Mol}/h\nu$ erreicht. Mit

der Belichtungsdauer wächst die Konzentration der Salzsäure und Methanchloride, während die Zahl der Chlor- und Methanmoleküle geringer wird. Da jedoch eine Reaktion der aktiven Reaktionsträger in der Kette bei Stößen mit den Salzsäure- und Tetrachlorkohlenstoffmolekülen nicht anzunehmen ist, so müsste die Kettenlänge gleich bleiben, da die Wahrscheinlichkeit der die Kette beendenden Dreierstösse nicht gewachsen ist. Nimmt man aber an, dass beim Zusammenreffen von Salzsäuremolekülen mit Radikalen in besonderen Fällen eine Anlagerung des Salzsäuremoleküls an das Radikal erfolgt, so wird eine Rekombination bzw. Bindung der aktiven Teile der Kette wahrscheinlicher. Innerhalb der Verweilzeit kann dann ein Stoss der Anlagerungsverbindung mit Chloratomen oder Radikalen erfolgen, ein Dreierstoss wäre nicht erforderlich, denn solche Stösse würden zur Bildung je zweier Moleküle führen können nach dem Schema:



Durch solche Reaktionen werden der Kette aktive Reaktionsträger entzogen, die mittlere Länge der Kette nimmt ab. Die Wahrscheinlichkeit eines die Reaktionskette beendenden Umsatzes, der nunmehr ohne Dreierstoss möglich ist, wird erhöht, und die Wahrscheinlichkeit wird mit steigendem Salzsäuregehalt grösser, weil die Konzentration der Anlagerungsverbindung wächst.

So lässt sich erklären, dass die Quantenausbeute bei der Chlorierung des Methans, Methylchlorids und Methylenchlorids abnimmt, da für jedes verschwindende Chlormolekül ein Salzsäuremolekül entstehen muss. Die Abnahme der Quantenausbeute ist der Geschwindigkeit der Salzsäurebildung proportional. Die mittlere Kettenlänge nimmt also um so schneller ab, je grösser die Bildungsgeschwindigkeit der Salzsäure ist. Umgekehrt ist die Menge der gebildeten Salzsäure der Kettenlänge proportional, so dass das Absinken der Quantenausbeute — gemessen am Absinken des Chlorgehalts — zu Beginn der Reaktion sehr stark sein wird und mit der Belichtungsdauer sich verringert.

Der anfängliche Wert der Quantenausbeute wird vom Chlordruck weitgehend unabhängig sein, da die die Quantenausbeute bestimmende Kettenlänge in erster Linie von der Konzentration der sich erst bildenden Salzsäure abhängt. Die Geschwindigkeit der Salzsäurebildung ist um so grösser, je mehr Ketten anfänglich zur Ausbildung gelangen. Da mit steigendem Chlorgehalt der Gemische die absorbierte Energie

wächst, so muss der Abfall der Quantenausbeute bei hohem Chlorgehalt zu Beginn der Reaktion sehr steil sein. Die erste Bestimmung der Quantenausbeute kann aber erst erfolgen, nachdem bereits eine gewisse Zeit verstrichen ist. Der zur Messung gelangte Anfangswert der Quantenausbeute muss daher mit steigender Anfangskonzentration des Chlors bei tieferen Werten liegen. Der Abfall der Quantenausbeute von dem gemessenen Anfangswert dagegen muss bei anfänglich höherem Chlorgehalt schwächer erfolgen, da der relative Zuwachs der Salzsäurekonzentration geringer ist.

Die zeitliche Abhängigkeit der Quantenausbeute, wie sie sich qualitativ auf Grund der Theorie ergibt, ist in Fig. 6 wiedergegeben.

Die punktiert gezeichneten Linien geben die nicht messbaren Anfangsteile der Kurven an. Die gemessenen Anfangswerte fallen mit steigender Anfangskonzentration des Chlors, der Abfall der Quantenausbeute wird mit steigendem Chlorgehalt geringer, wie die Versuche ergeben haben.

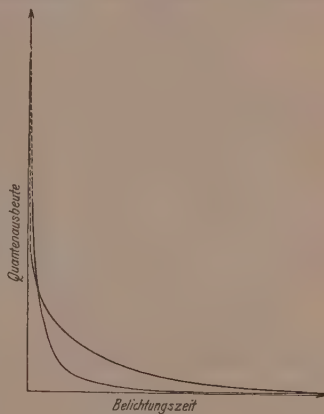
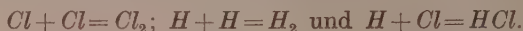


Fig. 6.

Weiter lässt sich die Tatsache, dass die Quantenausbeute bei der Chlorierung des Methans, Methylchlorids und Methylenchlorids unter den Wert der Quantenausbeute der Chloroformchlorierung bei längerer Versuchsdauer sinkt, auf Grund der Annahme ableiten, dass die Bildung intermediärer Additionsverbindungen zwischen Salzsäure und einem Radikal nur bei solchen Radikalen möglich ist, die mindestens ein Wasserstoffatom enthalten. Bei der Chlorierung des Chloroforms können solche Verbindungen nicht auftreten, die Quantenausbeute ist von der Versuchsdauer unabhängig; wohl aber bei der Chlorierung des Methans, Methylchlorids und Methylenchlorids. Sie entziehen der Kette sowohl Radikale wie Chloratome, wodurch sie den Fortgang der Reaktion verhindern. Durch diese vorübergehend auftretenden Verbindungen aus den niederen Chlormethanen können aber auch der Chloroformkette Chloratome entzogen werden, so dass auf diese Weise auch die Chloroformkette verkürzt wird.

Es sei schliesslich noch ausdrücklich bemerkt, dass die Berechtigung zu dem hier durchgeführten Vergleich der Quantenausbeute bei

den verschiedenen Gemischen dadurch gewährleistet ist, dass alle Gemische in demselben Quarzgefäss untersucht wurden, dass also die Grösse der Wand unverändert blieb. Das aber ist wichtig, denn bei Kettenreaktionen ist der Zahlenwert der Quantenausbeute abhängig von der Grösse der Gefässwand. Der chemische Umsatz für ein absorbiertes Quant wird um so geringer sein, je häufiger die Gelegenheit zum Abreissen der Kette ist. Bei der Chlorwasserstoffbildung z. B. sind die die Kette abreisenden Reaktionen:



Diese Reaktionen, die nur im Dreierstoss möglich sind, sind im Gasraum selten. Die Rolle eines dritten Partners übernimmt vorzugsweise die Wand. Aus dieser Erwägung heraus war auf Konstanz des Verhältnisses von Gefässwand zum Volumen zu achten.

Versuch zur Bestimmung der Quantenausbeute an Methan-Chlorgemischen bei weitgehender Trocknung.

Da nach den vorliegenden Ergebnissen zwischen der photochemischen Chlorwasserstoffreaktion und der Methanchlorierung eine Analogie besteht, so wurde ein Versuch unternommen festzustellen, ob bei weitgehender Trocknung des Chlor-Methangemisches die Kettenreaktion ausbleibt und ein einfacherer Reaktionsmechanismus auftritt. Der Versuch konnte nur qualitativen Charakter haben und zur Orientierung dienen, weil zur quantitativen Durchführung eine Verfeinerung des Nachweises der Chlorabnahme nötig gewesen wäre.

Die Darstellung der trockenen Gase geschah nach der von COEHN und TRAMM angegebenen Methode¹⁾ durch Destillation der Gase über flüssiger Luft. Methan wurde einer Bombe entnommen und mehrfach fraktioniert kondensiert. Chlor wurde aus unter Luftabschluss dargestelltem Goldtrichlorid entwickelt. Zur Vermeidung von Hahnfett-dämpfen wurden nur Kugelschlüsse verwandt. Es wurde mit der Quecksilberlinie $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ belichtet. Nach 2ständiger Bestrahlung zeigte sich kein messbarer Umsatz, der Chlorverbrauch lag innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmung. Erst nach weiterer 3ständiger Belichtung im hellen Tageslicht zeigte sich eine geringe Abnahme der Chlorkonzentration. Es scheint demnach bei trockenen Gasen im

¹⁾ A. COEHN und H. TRAMM, loc. cit.

Sichtbaren ein Umsatz stattzufinden, doch hat die Quantenausbeute sicherlich einen weitaus geringeren Wert als bei entsprechenden Versuchen mit feuchten Gemischen. Es wäre denkbar, dass die Trocknung der Gase nicht so weit getrieben war, dass eine Reaktion im Sichtbaren gänzlich ausbleibt, wie es bei stark getrockneten Chlor-Wasserstoffgemischen der Fall ist.

Zusammenfassung.

1. Bei feuchten Methan-Chlorgemischen erreicht die Quantenausbeute für $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ zu Beginn der Belichtung einen Wert von der Grössenordnung $10^4 \text{ Mol}/h\nu$. Die Quantenausbeute erweist sich als eine Funktion der Belichtungszeit, sie sinkt während der Versuchsdauer stark ab.

2. Die photochemische Methanchlorierung ist sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen des Gemisches. Die Beimengungen von Fremdgasen bewirken bei der Belichtung das Auftreten einer Induktionsperiode.

3. Die Chlorierung des Methylchlorids und Methylenchlorids sind photochemische Reaktionen, im Dunkeln zeigt sich bei Zimmertemperatur kein merklicher Umsatz. Die Quantenausbeute hat qualitativ einen ähnlichen Verlauf wie bei der Methanchlorierung; die Grössenordnung ist dieselbe.

4. Auch die Chlorierung des Chloroforms findet im Dunkeln in merklichem Umfange nicht statt. Die Quantenausbeute bei Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ ist aber im Gegensatz zu den anderen Chlorierungsprodukten des Methans innerhalb der Versuchsfehler konstant und von der Grössenordnung $10^3 \text{ Mol}/h\nu$.

5. Die Photochlorierung des Methans verläuft im Ultraviolett für das Spektralgebiet $\lambda = 2536$ bis 2654 \AA ebenso wie im Sichtbaren. Die Quantenausbeute erreicht zu Beginn der Belichtung einen Wert von der Grössenordnung $10^4 \text{ Mol}/h\nu$. Mit der Dauer der Belichtung sinkt die Ausbeute ab.

6. Die Bestimmung der Reaktionsprodukte des monochromatisch bestrahlten Methan-Chlorgemisches bringt den Nachweis für die gleichzeitige Bildung von Methylchlorid, Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Eine Bildung von Chloräthanen liegt unter den benutzten Versuchsbedingungen nicht vor.

7. Es wird ein Versuch gemacht, die Versuchsergebnisse, insbesondere das Absinken der Quantenausbeute mit der Versuchsdauer, zu deuten.

8. Ein stark getrocknetes Methan-Chlorgemisch zeigt im Sichtbaren einen Umsatz, doch ist die Quantenausbeute sehr viel geringer als bei Belichtung feuchter Gemische.

Die Durchführung der Arbeit wurde ermöglicht dank einer Unterstützung von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

Göttingen, Photochem. Abt. d. Physikal.-chem. Instituts.

Mai 1930.

Röntgenanalyse der Kupfer-Manganlegierungen.

Von

Elis Persson.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 4. 30.)

Es wird über eine röntgenkristallographische Untersuchung des Kupfer-Mangansystems berichtet und die Möglichkeit eines kontinuierlichen Übergangs der Kupfer- in die γ -Manganphase bei steigendem Mangangehalt erörtert. Diese Diskussion erstreckt sich auch auf die Änderung des Volumens pro Atom in den Kupfer-Manganlegierungen mit der Zusammensetzung.

Die folgende Arbeit ist als ein Glied einer Reihe von Untersuchungen über die Konstitution und den Kristallbau ferromagnetischer Manganlegierungen zu betrachten¹⁾. Die wichtigsten derselben sind ja die sogenannten HEUSLERSchen Legierungen, die aus Kupfer und Mangan nebst einer dritten Komponente wie Aluminium, Zinn oder Zink bestehen. Da Kupfer und Mangan in sämtlichen diesen Legierungen enthalten sind, ist es für die Ermittlung der Konstitution aller dieser Systeme nötig, das Gleichgewichtsdiagramm des Zweistoffsystems Kupfer-Mangan zu kennen.

Nun sind freilich schon viele Untersuchungen zu diesem Zweck ausgeführt worden, die zuletzt zu dem Ergebnis geführt haben, dass wir es in diesem Falle einfach mit einer ununterbrochenen Mischkristallreihe zu tun haben. Seitdem in letzter Zeit die Struktur der Komponenten mittels Röntgenstrahlen untersucht werden konnte und es sich dabei herausgestellt hat, dass Kupfer und Mangan nicht isomorph sind, ist man aber genötigt, die Zuverlässigkeit des häufig wiedergegebenen einfachen Gleichgewichtsdiagramms des Kupfer-Mangansystems in Frage zu stellen. Jedenfalls muss das Diagramm mit Rücksicht auf die neuerdings entdeckte Allotropie des Mangans vervollständigt werden.

Frühere Untersuchungen.

Wie erwähnt, sind schon viele Untersuchungen über die Konstitution der Kupfer-Manganlegierungen ausgeführt worden. Unter ihnen sind in erster Linie die thermisch-analytische und mikro-

¹⁾ Vgl. E. PERSSON, Z. Physik 57, 126. 1929.

graphische Arbeit von R. SAHMEN¹⁾ sowie die mittels derselben Methoden ausgeführten Untersuchungen von S. ŽEMČUŽNY, S. URASOW und A. RYKOWSKOW²⁾ zu nennen. Nach SAHMEN stellen die Legierungen eine ununterbrochene Mischkristallreihe dar; und nach demselben Verfasser „lässt es sich mikroskopisch an den Legierungen sehr schön verfolgen, wie die bei schneller Abkühlung inhomogen ausgeschiedenen Mischkristalle durch andauerndes Erhitzen allmählich homogenisiert werden können“. Nach den drei russischen Forschern, die im wesentlichen zu demselben Ergebnis wie SAHMEN gelangten, verlaufen die Solidus- und Liquiduskurven durch das ganze Diagramm vollständig kontinuierlich mit einem Minimum bei 38.3 Atomproz. Mangan und 866° C.

Schon bevor die Kristallstruktur des Mangans bekannt war, wurde von R. A. PATTERSON³⁾ eine Röntgenanalyse des Kupfer-Mangansystems ausgeführt. Nach ihm kann die Kupferphase Mangan bis etwa 30 % in fester Lösung aufnehmen, wobei der Gitterparameter mit steigendem Mangangehalt von 3.60 Å bis auf etwa 3.70 Å ansteigt. Bei noch höherem Mangangehalt dehnt sich das Gitter viel weniger aus. Von 50 % Mangan ab treten neue Interferenzen in den Photogrammen auf, aber sogar bei 90 % Mangan sind noch die Linien der flächenzentriert kubischen Kupferphase in den Photogrammen zu sehen. Ihr Parameter ist dann auf 3.74 Å gestiegen. PATTERSON zieht aus seinen Ergebnissen im Gegensatz zu den früheren Untersuchungen den Schluss, dass bei den Kupfer-Manganlegierungen ein Zweiphasengebiet zwischen etwa 35 und 100 % Mangan vorhanden ist.

Dies Ergebnis schien nun tatsächlich im Hinblick auf den späteren Befund der röntgenkristallographischen Untersuchungen des Mangans viel Wahrscheinlichkeit für sich zu haben. Wie wir später sehen werden, enthalten die Schlussfolgerungen von PATTERSON jedoch bei weitem nicht die ganze Wahrheit.

Kupfer kristallisiert flächenzentriert kubisch; Mangan tritt nach den Untersuchungen von A. WESTGREN und G. PHRAGMÉN⁴⁾ sowie von A. J. BRADLEY⁵⁾ und G. D. PRESTON⁶⁾ in zwei verwickelt kristalli-

¹⁾ R. SAHMEN, Z. anorg. Ch. **57**, 20. 1908. ²⁾ S. ŽEMČUŽNY, S. URASOW und A. RYKOWSKOW, Z. anorg. Ch. **57**, 253. 1908. ³⁾ R. A. PATTERSON, Physic. Rev. **23**, 552. 1924. ⁴⁾ A. WESTGREN und G. PHRAGMÉN, Z. Physik **33**, 777. 1925. ⁵⁾ A. J. BRADLEY, Phil. Mag. (6) **50**, 1018. 1925. Vgl. auch A. J. BRADLEY und J. THEWLIS, Pr. Roy. Soc. (A) **115**, 456. 1927. ⁶⁾ G. D. PRESTON, Phil. Mag. (7) **5**, 1198. 1928.

sierenden kubischen Modifikationen α und β auf. Nach den erwähnten Forschern hat freilich frisches Elektrolytmangan eine an das Kupfergitter erinnernde flächenzentrierte Struktur; es ist aber tatsächlich nicht kubisch sondern hat eine pseudokubische tetragonale Symmetrie. Sowohl WESTGREN und PHRAGMÉN wie BRADLEY haben übrigens die Frage offen gelassen, ob dieses Produkt, das sogenannte γ -Mangan, in der Tat nicht aus einem Hydrid bestände.

MARIE GAYLER¹⁾ hat reines Mangan thermisch-analytisch und mikrographisch sehr genau untersucht und hat dabei auf der Abkühlungskurve des Metalls ausser dem Schmelzpunkt Haltepunkte auch bei 1191°, 1024°, 742° und 682° C gefunden. Die Diskontinuität bei 742° C war viel ausgeprägter als die bei 682° C. Bei mikroskopischer Untersuchung zeigte es sich auch, dass sich bei 742° C eine Phasenumwandlung ereignet, während der Ursprung des Haltepunkts bei 682° C nicht festgestellt werden konnte. Ob die bei 1191° und 1024° C auftretenden Knickpunkte der Kurven von Strukturänderungen begleitet sind, wurde bei dieser ersten Untersuchung von GAYLER über die Umwandlungen des Mangans nicht untersucht.

Zu einer vollständigeren Klärung der Frage von der Allotropie des Mangans schien eine Röntgenuntersuchung nötig zu sein und ich habe deswegen zusammen mit E. ÖHMAN den Versuch gemacht, reines Mangan bei hoher Temperatur röntgenographisch zu untersuchen. Diese Versuche misslangen aus Gründen, die ÖHMAN neuerdings in einem Bericht darüber angegeben hat²⁾. Wir mussten einen anderen Weg einschlagen. Binäre Legierungen von Mangan mit einigen Prozenten Eisen, Nickel oder Kupfer wurden von Temperaturen dicht unterhalb des Schmelzpunkts abgeschreckt. Sie erwiesen sich alle bei röntgenographischer Untersuchung als flächenzentriert tetragonal und die Gitterkonstanten waren nahe gleich den des γ -Mangans. Diese Substanz besteht also wahrscheinlich nicht aus einem Hydrid, sondern scheint eine Modifikation des Mangans zu sein, die nur bei hoher Temperatur stabil ist, die aber bei elektrolytischer Ausfällung des Metalls primär gebildet wird. Systematische Abschreckversuche mit darauffolgenden Röntgenuntersuchungen ermöglichten eine Bestimmung der Temperaturgrenze des Gebiets der homogenen γ -Manganlegierungen und durch Extrapolation dieser

¹⁾ MARIE GAYLER, J. Iron Steel Inst. 115, 393. 1927.
physikal. Ch. (B) 8, 81. 1930.

²⁾ E. ÖHMAN, Z.

Kurve bis zum reinen Mangan wurde gefunden, dass die β - γ -Umwandlung bei dem höchsten der von GAYLER gefundenen Haltepunkte, also bei 1191°C , stattfindet. Dies wurde auch neuerdings von GAYLER durch eine nochmalige mikroskopische Untersuchung abgeschreckter Manganproben bestätigt¹⁾. Sie konnte dabei feststellen, dass Mangan bei 1191°C umkristallisiert, während bei 1024°C eine polymorphe Transformation nicht stattfindet. Eine kurze Notiz über unsere Untersuchung von *Cu-Mn*-, *Fe-Mn*- und *Ni-Mn*-Legierungen zur Erläuterung der Allotropiefrage des Mangans²⁾, erschien fast gleichzeitig mit einer Mitteilung von SINKITI SEKITO³⁾, dessen Ergebnisse sich im grossen ganzen mit denen von ÖHMAN und mir decken.

Unsere jetzige Kenntnis der Manganmodifikationen kann also folgendermassen zusammengefasst werden. Von gewöhnlicher Temperatur bis 742°C ist α -Mangan stabil. Es kristallisiert raumzentriert kubisch, der Elementarkubus, in dem 58 Atome enthalten sind, hat eine Kantenlänge von $8.894 \pm 0.005 \text{ \AA}$. Zwischen 742° und 1191°C tritt Mangan in seiner β -Modifikation auf, die durch ein einfach kubisches Gitter gekennzeichnet ist, dessen Elementarkubus 20 Atome enthält und die Kantenlänge $6.300 \pm 0.003 \text{ \AA}$ hat. Von 1191°C bis zum Schmelzpunkt 1242°C ist die γ -Modifikation stabil. Ihre flächenzentriert tetragonale Elementarzelle hat, wie im folgenden gezeigt werden wird, die Dimensionen $a = 3.774 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $c = 3.526 \pm 0.008 \text{ \AA}$ und demgemäss das Achsenverhältnis $\frac{c}{a} = 0.934$. Sämtliche dieser Angaben über die Gitterdimensionen der Manganmodifikationen beziehen sich auf gewöhnliche Temperatur.

Ausführung und Ergebnisse der Röntgenanalyse.

Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen von Elektrolytkupfer und vakuumdestilliertem Mangan hergestellt, wobei Magnesiatiegel und ein Vakuumofen mit Kohlerohrerhitzung verwendet wurden. Es wurde durch eine Analyse festgestellt, dass das Mangan höchstens 0.3 % Verunreinigungen enthielt; davon war 0.04 % Kohlenstoff. Die Zusammensetzung der Legierungen wurde durch chemische Analyse nachgeprüft, wobei die für die Konstitutionsermittlung

¹⁾ MARIE GAYLER, *Nature* **124**, 840. 1929. ²⁾ E. PERSSON und E. ÖHMAN, *Nature* **124**, 333. 1929. ³⁾ SINKITI SEKITO, *Z. Krist.* **72**, 406. 1929.

wichtigsten, d. h. die manganreichen, sowohl auf Kupfer- wie Mangan-gehalt untersucht wurden; die anderen wurden nur auf Kupfer analysiert. Die zur Untersuchung gelangenden Feilspäne der Legierungen waren zur Wärmebehandlung in evakuierten Glas- oder Quarzröhren eingeschlossen. Die Untersuchung wurde nach der Pulvermethode ausgeführt, wobei drei nach dem Fokussierungsprinzip gebauten Kameras verwendet wurden. Es wurde $Cr\text{-}K$ -Strahlung benutzt; $\lambda_{\alpha_1} = 2.285 \text{ \AA}$; $\lambda_{\alpha_2} = 2.289 \text{ \AA}$; $\lambda_{\beta} = 2.080 \text{ \AA}$.

In den Photogrammen der von 800°C abgeschreckten Legierungen, die 0 bis 83 % Mangan enthielten, waren nur die Interferenzen der flächenzentriert kubischen Kupferphase zu sehen. Eine ziemlich ausgeprägte Verschiebung der Linien mit steigendem Mangangehalt konnte innerhalb des Konzentrationsgebiets 0 bis 40 Atomproz. Mangan wahrgenommen werden; das Gitter vergrößert sich mit wachsender Mangankonzentration sehr stark innerhalb dieses Intervalls. Die abgeschreckten Proben mit höherem Mangangehalt ergaben etwas unscharfe Interferenzen; ihre K_{α} -Dublette waren nicht aufgelöst. Der Gitterparameter nimmt auch mit steigendem Mangangehalt innerhalb dieses Intervalls viel langsamer zu, ja, es scheint sogar, als ob das Gitter, wenn der Mangangehalt von 70 auf 83 % ansteigt, sich verkleinern würde.

Die Röntgendaten einer Legierung mit 73.8 % Mangan sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. In dieser und in den folgenden Tabellen bezeichnet θ den Abbeugungswinkel und Σh^2 die Summe der Quadrate der MILLERSchen Indices. Die relative Intensität, I , wird folgendermassen gradiert: s.s.=sehr schwach, s.=schwach, m.=mittelstark, st.=stark und s.st.=sehr stark.

Tabelle 1. Pulverphotogramm einer Legierung mit 73.8 Atomproz. Mangan. 1 Stunde bei 880°C geglüht und abgeschreckt.

I.	Strahlung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	Σh^2	$\frac{\sin^2 \frac{\theta}{2}}{\Sigma h^2}$
st.	β	0.2321	3	0.0774
st.	α	0.2791	3	0.0930
s.s.	β	0.3079	4	0.0770
s.	α	0.3721	4	0.0930
s.	β	0.6179	8	0.0772
st.	α	0.7450	8	0.0931
s.s.	β	0.8509	11	0.0773

$$\text{Quadratische Form: } \sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.0931 \Sigma h^2 \dots K_a$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.0772 \Sigma h^2 \dots K_b$$

Die aus den Photogrammen der verschiedenen im Homogenitätsgebiet abgeschreckten Legierungen ermittelten Parameterwerte finden sich in der Tabelle 2 und sind graphisch in Fig. 1 wiedergegeben.

Tabelle 2. Veränderung der Gitterdimensionen mit der Zusammensetzung der Kupfer- und der γ -Manganphase in geglühten und dann abgeschreckten Legierungen.

Atom- proz. Mangan	Glüh- und Abschreckungs- temperatur in Grad	Zeit des Glühens in Stunden	Parameter der Kupfer- phase in Å	Elementardimensionen der γ -Manganphase		
				a in Å	c in Å	$\frac{c}{a}$
0	500	1,2	3.607	—	—	—
16.9	820	5	3.670	—	—	—
34.8	600	1	3.713	—	—	—
41.5	800	1	3.730	—	—	—
59	800	1	3.740	—	—	—
73.8	880	1	3.745	—	—	—
77	820	5	3.742	—	—	—
84.0	850	2	—	3.738	3.713	0.993
86.5	890	1	—	3.755	3.660	0.975
90.2	1000	3	—	3.763	3.629	0.965
90.7	940	1	—	3.763	3.617	0.961
92.7	1030	$\frac{1}{3}$	—	3.761	3.595	0.956
96.4	1040	3	—	3.771	3.556	0.943

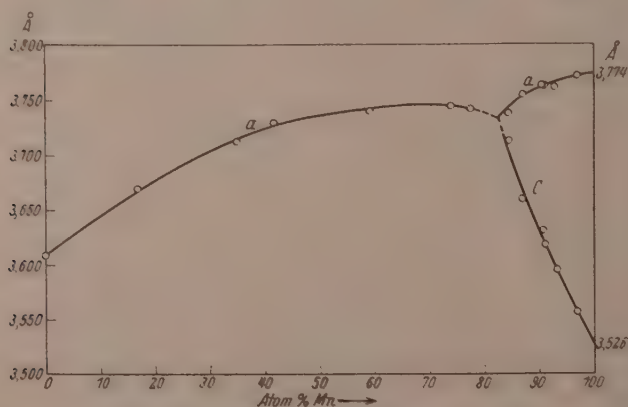


Fig. 1. Veränderung der Gitterparameter der Kupfer- und der γ -Manganphase mit der Zusammensetzung.

In den Photogrammen der Legierungen mit mehr als 80 % Mangan, die einige Stunden bei etwa 750° C getempert wurden, treten ausser den Interferenzen der flächenzentriert kubischen Phase — im folgenden einfach die Kupferphase genannt — auch die Linien des β -Mangans hervor; es scheidet sich also bei diesem Tempern ein wenig β -Mangan aus. Es konnte aber keine Verschiebung der Interferenzen der Kupferphase wahrgenommen werden (vgl. Tabelle 3, B). Wenn die Legierungen bei einer Temperatur unterhalb 740° C andauernd getempert werden, scheidet sich α -Mangan aus. Die ursprüngliche Phase verarmt da-

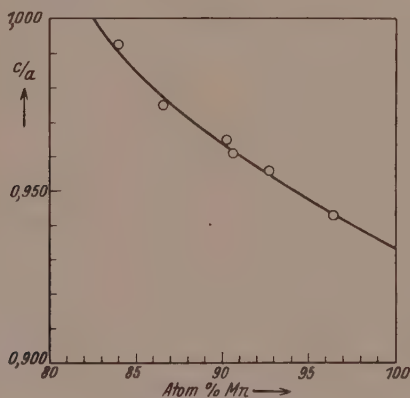


Fig. 2. Veränderung des Achsenverhältnisses der γ -Manganphase.

durch an Mangan so sehr, dass sich eine Gitterverminderung derselben durch eine Verschiebung der Röntgeninterferenzen bekundet (vgl. Tabelle 3, C).

Mit Hilfe der Fig. 1 ist es möglich, aus dem Gitterparameter der Kupferphase die Sättigungskonzentration derselben bei verschiedenen Temperaturen zu finden. Die in dieser Weise ermittelten Konzentrationswerte finden sich in Tabelle 4 I. Teil und sind in Gleichgewichtsdiagramm der Fig. 3, wo sie die Lage der Kurve AB bestimmen, eingetragen. Wird diese Kurve bis zu 0° C herab extrapoliert, so findet man, dass die Kupferphase bei dieser Temperatur schon bei einem Mangan Gehalt von 10 bis 20 % gesättigt ist.

Die Legierungen mit mehr als 83 Atomproz. Mangan müssen um reine γ -Mn-Phase zu ergeben bei einer mit steigendem Mangan-gehalt immer höheren Temperatur abgeschreckt werden. Die Röntgen-

Tabelle 3. Veränderung der Gitterdimensionen mit der Glüh-temperatur.

Atom- proz. Mangan	Glüh- tempe- ratur in Grad	Zeit des Glühens in Std.	Röntgenographisch nachgewiesene Phasen										
			Kupferphase		γ -Manganphase			β -Mangan		α -Mangan			
			I. 1)	a in Å	I. 1)	a in Å	c in Å	$\frac{c}{a}$	I. 1)	a in Å	I. 1)	a in Å	
A	96.4	1040	3	—	—	st.	3.771	3.556	0.943	s.	(6.212)	—	—
	92.7	975	1	—	—	st.	3.765	3.601	0.956	s.s.	—	—	—
	96.4	965	3	—	—	st.	3.771	3.599	0.955	s.	—	—	—
	92.7	850	1	—	—	st.	3.764	3.617	0.961	s.	—	—	—
	90.2	770	24	—	—	st.	3.761	3.672	0.976	st.	6.302	—	—
B	90.2	750	18	st.	3.739	—	—	—	—	st.	6.304	m.	8.917
	86.5	750	12	st.	3.738	—	—	—	—	s.	—	—	—
C	73.8	700	14	st.	3.746	—	—	—	—	—	—	m.	8.915
	84.0	600	12	m.	3.739	—	—	—	—	—	—	st.	8.903
	59	600	8	st.	3.731	—	—	—	—	—	—	s.s.	(8.950)
	92.7	600	40	s.	3.723	—	—	—	—	—	—	st.	8.904
		500	35			—	—	—	—	—	—	—	
	73.8	500	15	m.	3.718	—	—	—	—	—	—	st.	8.902
	77	400	108	m.	3.705	—	—	—	—	—	—	st.	8.906
	59	400	108	st.	3.702	—	—	—	—	—	—	s.	(8.943)
34.8	400	108	st.	3.701	—	—	—	—	—	—	s.s.	—	

Tabelle 4. Sättigungsgrenze der Kupfer- bzw. der γ -Mangan-phase bei verschiedenen Temperaturen.

Tem- peratur in ° C	Gitterparameter der gesättigten Kupferphase a in Å	Achsenverhältnis der gesättigten γ -Manganphase $\frac{c}{a}$	Sättigungsgrenze in Atomproz. Mn
400	3.746	—	28.3
500	3.718	—	35.2
600	3.731	—	45.1
700	3.746	—	etwa 70
770	—	0.976	86.5
850	—	0.961	< 90.7
965	—	0.955	92.4
1040	—	0.943	< 96.4

¹⁾ In den Intensitätsspalten dieser Tabelle wird die relative Intensität der in den Photogrammen auftretenden Interferenzreihen abgeschätzt. Es wird dadurch ein ungefähres Mass der relativen Menge der verschiedenen Phasen in den Legierungen angegeben.

daten zweier in dieser Weise abgeschreckten Legierungen, die 90.2 bzw. 96.4 Atomproz. Mangan enthalten, sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt.

Tabelle 5. Pulverphotogramme einer Legierung mit 90.2 Atomproz. Mangan. 3 Stunden bei 1000° C geglüht und dann abgeschreckt.

I.	Strahlung	$h_1 h_2 h_3$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	
			beob.	ber.
st.	β	1 1 1	0.2341	0.2349
s.st.	α	1 1 1	0.2846	0.2839
m.	β	2 0 0	0.3064	0.3057
s.	β	0 0 2	0.3297	0.3282
st.	α	2 0 0	0.3692	0.3689
m.	α	0 0 2	0.3977	0.3977
s.	β	2 2 0	0.6115	0.6114
m.	β	2 0 2	0.6342	0.6339
m.	α_1	2 2 0	0.7370	0.7370
s.	α_2	2 2 0	0.7391	0.7391
st.	α_1	2 0 2	0.7659	0.7659
m.	α_2	2 0 2	0.7680	0.7680
m.	β	3 1 1	0.8458	0.8463
s.s.	β	1 1 3	0.8912	0.8913
s.	β	2 2 2	0.9397	0.9396

Quadratische Form:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.09213 (h_1^2 + h_2^2) + 0.09935 h_3^2 \dots K_{\alpha_1}$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.09239 (h_1^2 + h_2^2) + 0.09960 h_3^2 \dots K_{\alpha_2}$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.07643 (h_1^2 + h_2^2) + 0.08205 h_3^2 \dots K_{\beta}$$

Der Unterschied zwischen der Kupfer- und der γ -Manganphase ist tatsächlich nicht gross; er kommt auch in den Photogrammen nur dadurch zum Ausdruck, dass die Interferenzen jener Phase mit Ausnahme derjenigen, die den Netzebenen (1 1 1) und (2 2 2) entsprechen, in den Photogrammen der γ -Manganphase als Dubletts auftreten. Mit steigendem Mangangehalt wächst der Linienabstand innerhalb dieser Dubletts stetig. Die Symmetrie sinkt also offenbar.

Tabelle 6. Pulverphotogramme einer Legierung mit 96.4 Atomproz. Mangan. 3 Stunden bei 1040° C gegläht und dann abgeschreckt.

I.	Strahlung	γ -Manganphase			β -Manganphase		
		$h_1 h_2 h_3$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$		Σh^2	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	$\frac{\sin^2 \frac{\theta}{2}}{\Sigma h^2}$
			beob.	ber.			
st.	β	1 1 1	0.2374	0.2378	—	—	—
s.st.	α	1 1 1	0.2863	0.2868	—	—	—
s.	α	—	—	—	9	0.2963	0.0328
s.	β	2 0 0	0.3042	0.3046	—	—	—
s.s.	α	—	—	—	10	0.3276	0.0328
s.	β	0 0 2	0.3422	0.3422	—	—	—
s.s.	α	—	—	—	11	0.3633	0.0330
st.	α	2 0 0	0.3671	0.3671	—	—	—
m.	α	0 0 2	0.4128	0.4128	—	—	—
ss.	α	—	—	—	13	0.4270	0.0329
s.	β	2 2 0	0.6110	0.6092	—	—	—
s.	β	2 0 2	0.6459	0.6466	—	—	—
st.	α	2 2 0	0.7350	0.7342	—	—	—
st.	α	2 0 2	0.7805	0.7799	—	—	—
s.	β	3 1 1	0.8477	0.8471	—	—	—
s.	α	—	—	—	27	0.8868	0.0328

Quadratische Form der γ -Manganphase:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.09178 (h_1^2 + h_2^2) + 0.1032 h_3^2 \dots K_\alpha$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.07615 (h_1^2 + h_2^2) + 0.0855 h_3^2 \dots K_\beta$$

Quadratische Form der β -Manganphase:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.0329 \Sigma h^2 \dots \dots \dots K_\alpha$$

bei dem Übergang von der Kupfer- zur γ -Manganphase von einer kubischen auf eine niedrigere, eine pseudokubische herab, und die entsprechende Atomgruppierung weicht mit steigendem Mangan-gehalt von der kubischen immer mehr ab.

Wie aus den Tabellen 5 und 6 ersichtlich, genügen die Röntgen-daten der γ -Manganphase einer quadratischen Form, die einem flächen-zentriert tetragonalen Gitter entspricht. Sowohl bezüglich Lage wie Intensität stimmen die Interferenzen mit den unter einer derartigen Voraussetzung berechneten überein. Das Gitter der γ -Manganphase kann als eine Struktur angesehen werden, die durch ein ganz gelindes Zusammendrücken des flächenzentriert kubischen Gitters in der

Richtung einer seiner tetragonalen Achsen zustandekommen könnte. Der Übergang des kubischen in das tetragonale Gitter tritt, wie aus den Fig. 1 und 2 entnommen werden kann, bei etwa 83 Atomproz. Mangan ein.

Aus diesen Figuren kann man auch sehen, wie sich die Gitterdimensionen a und c sowie das Achsenverhältnis $\frac{c}{a}$ der γ -Manganphase mit dem Mangangehalt ändern. Durch Extrapolation der Kurven bis zu 100 % Mangan können die entsprechenden Grössen des reinen γ -Mangans ermittelt werden. Es werden die folgenden Werte gefunden: für die Kante des Basisquadrats der Elementarzelle $a = 3.774 \pm 0.005 \text{ \AA}$, für die Höhe derselben $c = 3.526 \pm 0.008 \text{ \AA}$ und für das Achsenverhältnis somit $\frac{c}{a} = 0.934$. Diese Werte stimmen fast vollständig mit den von WESTGREN und PHRAGMÉN für Elektrolytmangan gefundenen: $a = 3.774 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $c = 3.533 \pm 0.003 \text{ \AA}$ und $\frac{c}{a} = 0.937$ überein. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass Mangan, wenn es elektrolytisch ausgefällt wird, in der Form seiner γ -Modifikation auftritt.

Wird eine Legierung mit mehr als 83 Atomproz. Mangan bei einer Temperatur zwischen dem Erstarrungspunkt und 760°C andauernd gegläht und dann abgeschreckt, so wird ein der Glühtemperatur entsprechendes Gleichgewicht zwischen γ - und β -Phase fixiert. Durch das Ausscheiden des β -Mangans wird die γ -Phase manganärmer und das Achsenverhältnis des γ -Gitters vergrössert sich demgemäss. Je niedriger die Glühtemperatur gewählt wird, desto mehr nähert sich das Achsenverhältnis der Zahl 1 (vgl. Tabelle 3, A). Mit Hilfe der Fig. 1 lässt sich aus den Gitterdimensionen der in den geglähten Proben vorhandenen γ -Phase ihr Mangangehalt finden und aus den so erhaltenen Konzentrationswerten (Tabelle 4, II. Teil) kann die Sättigungskurve CD der γ -Manganphase im Gleichgewichtsdiagramm (Fig. 3) konstruiert werden. Werden diese manganreichen Legierungen bei einer Temperatur unterhalb 760°C andauernd getempert und dann abgeschreckt, so scheidet sich so viel Mangan aus, dass die zurückbleibende Hochtemperaturphase kubisch kristallisiert (vgl. Tabelle 3, B und C).

Das beim Tempern ausgeschiedene Mangan besteht, wenn die Glühtemperatur höher als 742°C ist, aus β -Mangan, wenn die Tem-

peratur niedriger ist, aus α -Mangan. In den Photogrammen treten die Interferenzen des ausgeschiedenen Mangans ganz wenig gegen kleinere Abbeugungswinkel hin verschoben auf, d. h. der Gitterparameter überschreitet, in beiden Fällen mit einem geringfügigen Betrag den Wert der entsprechenden reinen Manganmodifikation. Diese kleine Gittervergrößerung ist wahrscheinlich auf den geringen Kohlenstoffgehalt zurückzuführen. Jedenfalls ist die Löslichkeit des Kupfers in α - und β -Mangan ganz unbedeutend. Im Gleichgewichtsdigramm der Fig. 3 werden aber aus theoretischen Gründen ganz enge Homogenitätsgebiete der α - und der β -Manganphase angedeutet.

Wird die Linie CD (Fig. 3) bis zum reinen Mangan ausgezogen, so soll sie selbstverständlich den β - γ -Umwandlungspunkt treffen. Aus Fig. 3 ergibt sich die schon oben erwähnte Tatsache, dass dieser Punkt offenbar dem höchsten der von MARIE GAYLER gefundenen Haltepunkte, d. h. 1191°C , entspricht. Dass die β - γ -Umwandlung bei diesem und nicht bei dem nächst niedrigeren Haltepunkt, 1024°C , stattfindet, geht auch daraus hervor, dass in den Systemen Mangan-Eisen¹⁾, Mangan-Nickel²⁾ und Mangan-Stickstoff³⁾ ebenso wie im Kupfer-Mangansystem die Legierungen nur dann aus homogener γ -Manganphase bestehen, wenn sie von Temperaturen, die beträchtlich höher als 1024°C liegen, abgeschreckt werden. Es verdient auch bemerkt zu werden, dass der obere der beiden fraglichen Haltepunkte auf den Abkühlungskurven von GAYLER viel ausgeprägter als der untere ist.

Zusammen mit ÖHMAN habe ich auch eine Untersuchung über die Duktilität der Kupfer-Manganlegierungen ausgeführt⁴⁾. Die aus homogener Kupfer- oder γ -Manganphase bestehenden Legierungen erwiesen sich als auch in kaltem Zustande leicht deformierbar; sie schienen aber mit steigendem Mangangehalt etwas an Härte zuzunehmen. Eine Legierung mit 92.7% Mangan war jedoch bei 980°C ganz weich. Da ferner Elektrolytmangan sich als ein duktiles Metall erwiesen hat, während β -Mangan bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur spröde wie Glas ist, schien eine Möglichkeit zu bestehen, dass der β - γ -Umwandlungspunkt sich auch durch eine Diskontinuität in der Variation der mechanischen Eigenschaften des Mangans mit der Temperatur zu erkennen geben würde. Eine Untersuchung über die

¹⁾ E. ÖHMAN, Z. physikal. Ch. (B) 8, 81. 1930. ²⁾ E. PERSSON und E. ÖHMAN, loc. cit. ³⁾ G. HÄGG, Z. physikal. Ch. (B) 4, 346. 1929. ⁴⁾ E. PERSSON und E. ÖHMAN, loc. cit.

Veränderung dieser Eigenschaften ergab folgendes: α -Mangan ist bei 600°C viel weniger spröde als bei Zimmertemperatur, und β -Mangan ist bei 900°C tatsächlich etwas schmiedbar, aber sehr hart. Bei 1160°C ist das Metall noch ziemlich widerstandsfähig gegen Druck und Schlag, bei 1200°C ist es aber ausserordentlich weich. Dadurch wird der Schluss nochmals bestätigt, dass der β - γ -Umwandlungspunkt bei 1191°C und nicht bei 1024°C liegt.

Diskussion des Zustandsdiagramms der Kupfer-Manganlegierungen.

Bei der Zusammenfassung der Ergebnisse in einem Zustandsdiagramm tritt wie in dem von ÖHMAN neuerdings behandelten Falle des Eisen-Mangansystems die schwer zu entscheidende Frage auf, ob die flächenzentriert kubische und die flächenzentriert tetragonale Phase durch ein Zweiphasengebiet getrennt sind oder ob sie innerhalb eines zusammenhängenden Einphasengebiets auftreten. Wenn ein Zweiphasengebiet wirklich vorhanden ist, muss es allerdings sehr eng sein, denn es ist mir trotz grosser Bemühungen nicht gelungen ein Photogramm zu erhalten, das einem Gleichgewicht zwischen der kubischen und der tetragonalen Phase entspricht.

Wie ÖHMAN nehme ich in dieser Frage den folgenden Standpunkt ein. Die Ergebnisse der Röntgenanalyse sowie der früher ausgeführten mikroskopischen Untersuchungen deuten freilich darauf hin, dass Kupfer und Mangan in einem Temperaturgebiet dicht unter der Soliduskurve eine ununterbrochene Mischkristallreihe bilden. Eine Erniedrigung der Symmetrie von kubisch auf tetragonal bedeutet aber in sich eine Diskontinuität und obwohl es schwer ist, ein Zweiphasengebiet experimentell nachzuweisen, dürfte es jedoch das richtigste sein bis auf weiteres mit der Möglichkeit zu rechnen, dass tatsächlich das Kupfer- und das γ -Mangangebiet durch eine Mischungslücke getrennt sind. Es wird diese Ansicht durch Einzeichnen eines Zweiphasengebiets mit gestrichelten Linien im Gleichgewichtsdiagramm der Fig. 3 zum Ausdruck gebracht.

Eine Legierung mit 73.8 und eine mit 84.0 % Mangan, die während einiger Stunden bei 1000°C geglüht und dann abgeschreckt wurden, erwiesen sich bei mikroskopischer und röntgenographischer Untersuchung als zweiphasig. Die Struktur der beiden Proben war die für halbgeschmolzene und dann abgeschreckte Legierungen charakteristische, woraus geschlossen werden konnte, dass sie durch die

Erhöhung ihrer Temperatur auf 1000 °C in das Zweiphasengebiet zwischen der Liquidus- und der Soliduskurve gebracht worden waren. Die bei dieser Temperatur geschmolzenen Partien der Legierungen enthalten so wenig Mangan, dass sie bei der Erstarrung während des Abschreckens kubisch kristallisieren. In den Photogrammen der Legierungen treten deshalb gleichzeitig die kubische und die tetragonale Linienreihe auf. Der Parameter der kubischen Phase ergab sich zu 3,74 Å und die Elementardimensionen der tetragonalen Phase

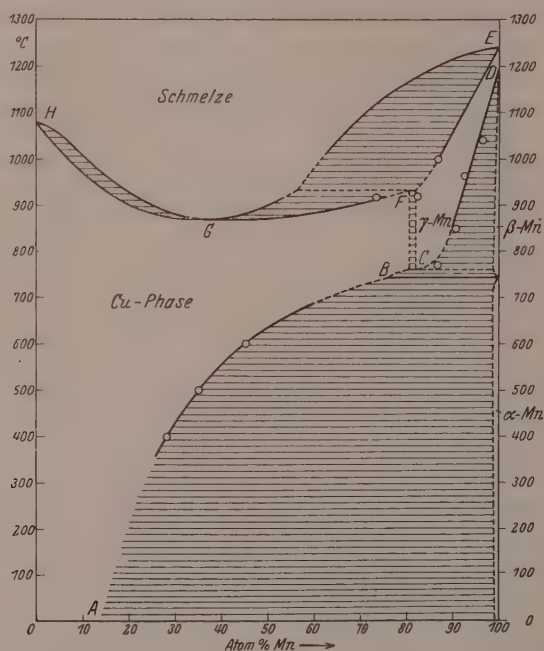


Fig. 3. Zustandsdiagramm der Kupfer-Mangan-Legierungen.

zu $a = 3,75 \text{ Å}$; $c = 3,65 \text{ Å}$; $\frac{c}{a} = 0,974$. Wie aus den Fig. 1 und 2 entnommen werden kann, entsprechen die letzteren Gitterdimensionen einer Zusammensetzung der tetragonalen Phase von etwa 87 % Mangan. Betreffs der kubischen Phase kann man, wie aus Fig. 1 ersichtlich, aus dem Gitterparameter keinen Schluss auf den Mangangehalt ziehen. Dieser Konzentrationswert bestimmt einen Punkt auf der Linie EF des Gleichgewichtsdiagramms.

Dieselben Legierungen wurden auch während 20 Stunden bei 920°C gegläht. Die Probe mit 84.0 % Mangan wurde dadurch vollständig homogenisiert; ihr Gitter erwies sich als tetragonal mit einem Achsenverhältnis sehr nahe an Eins. Die manganärmere Probe ergab Photogramme mit etwas verwischten Linien, d. h. die Homogenisierung war in diesem Falle nicht ganz vollkommen; es waren aber nur die Linien eines kubischen Gitters zu sehen. Die Soliduskurve (FG in Fig. 3) geht also bei 920°C durch einen Punkt, der etwa 74 % Mangan entspricht.

Durch die Röntgenanalyse konnten, wie oben erwähnt, mehrere andere Punkte auf den Grenzlinien zwischen den Phasengebieten des Systems festgelegt werden. Sie sind sämtlich in der Fig. 3 eingezeichnet worden. Auf der Liquidus- und der Soliduskurve fallen indessen so wenige der gefundenen Punkte, dass diese Linien hauptsächlich dem SAHMENSchen Zustandsdiagramm entnommen werden mussten. Die wenigen auf diese Linien fallenden röntgenanalytisch festgelegten Punkte stimmen aber sehr gut mit SAHMENS Angaben überein, so dass es kein Grund ist, die Zuverlässigkeit derselben betreffs der Liquidus- und der Soliduslinie in Frage zu stellen. Es ist aber selbstverständlich die Änderung der von SAHMEN angegebenen Schmelzpunktkurve vorgenommen worden, dass statt der von ihm bestimmten Schmelztemperatur des Mangans, 1214°C , die von MARIE GAYLER an reinerem Material sehr genau festgestellten Temperatur 1242°C eingeführt worden ist.

Die Änderungen der Gitterdimensionen mit der Zusammensetzung.

Aus der Tabelle 2 und aus dem Diagramm der Fig. 1, wo die Veränderung der Gitterdimensionen der abgeschreckten Legierungen mit dem Mangan Gehalt graphisch veranschaulicht wird, sieht man, dass der Parameter der kubischen Phase innerhalb des Gebiets etwa 50 bis 80 % Mangan annähernd konstant bleibt. Daraus könnte man vielleicht schliessen, dass die Kupferphase schon bei etwa 50 % Mangan gesättigt ist und dass also tatsächlich eine ziemlich breite Mischungslücke im Zustandsdiagramm des Kupfer-Mangansystems vorhanden sei. Wie aus dem obigen hervorgeht und wie die mikroskopischen Untersuchungen gezeigt haben, ist ein derartiger Schluss aber ganz entschieden unberechtigt. Die abgeschreckten Legierungen sind innerhalb des fraglichen Intervalls sicher homogen. Dass der Gitterparameter der Kupferphase mit steigendem Mangan Gehalt nur bis

etwa 50 % Mangan wächst und dann praktisch unverändert bleibt, ist offenbar eine Eigentümlichkeit dieser Phase. Das Normale ist, dass die Gitterdimensionen sich mit der Zusammensetzung einer festen Lösung gleichmässig vergrössern oder verkleinern; dass sie mit veränderter Zusammensetzung erst kräftig wachsen und dann innerhalb eines ausgebreiteten Intervalls fast unverändert bleiben, muss als sehr seltsam angesehen werden. Meines Wissens ist diese Erscheinung die einzige dieser Art, die bisher entdeckt worden ist.

Das Achsenverhältnis $\frac{c}{a}$ der γ -Manganphase nähert sich, wie erwähnt, mit steigendem Kupfergehalt dem Wert 1, d. h. a und c rücken einander immer näher. Wie aus Fig. 1 ersichtlich, scheinen sie sich auch tatsächlich demselben Wert wie der Parameter der kubischen Kupferphase zu nähern. Irgendeine sprunghafte Änderung der Gitterdimensionen bei dem Übergang von der kubischen zur tetragonalen Phase kann also nicht beobachtet werden.

Für die homogenen Proben wurde auch das durchschnittliche Volumen pro Atom berechnet; die so erhaltenen Werte sind in der Tabelle 7 zusammengestellt. Für die abgeschreckten Legierungen ergibt sich die Kurve der Fig. 4, die ganz kontinuierlich zu verlaufen scheint. Die Kurve ist aber kräftig gekrümmt; von einer Additivität der Volumwerte kann also nicht die Rede sein. Im Lichte der von

Tabelle 7. Variation des Volumens pro Atom mit der Zusammensetzung in der Kupfer- und der γ -Manganphase.

Atomproz. Mangan	Volumen pro Atom in Å ³
0	11.72
16.9	12.36
34.8	12.79
41.5	12.97
59	13.08
73.8	13.13
77	13.10
84.0	12.97
86.5	12.90
90.2	12.81
92.7	12.76
96.4	12.63
100 { γ -Mn, extrapoliert	12.58
β -Mn	12.50
α -Mn	12.13

WESTGREN und ALMIN¹⁾ gemachten Erfahrung, dass das Volumen pro Atom in den Legierungen in der Regel keine additive Grösse darstellt, kann dies Ergebnis jedoch nicht als überraschend angesehen werden. Auffallend und viel merkwürdiger ist es, dass die fraglichen Legierungen unter einer ganz beträchtlichen Expansion entstehen. Wie aus der Fig. 4 entnommen werden kann, beträgt diese Expansion für eine Legierung mit etwa 40 Atomproz. Mangan sogar 7.5 %²⁾.

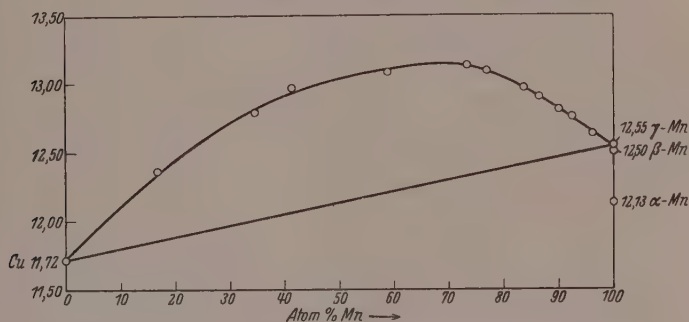


Fig. 4. Volumen pro Atom der Kupfer-Mangan-Legierungen.

WESTGREN und ALMIN fanden, dass sämtliche von ihnen untersuchten Legierungsphasen, die eine ziemlich grosse Anzahl ausmachen und verschiedener Art sind, sich unter Kontraktion bildeten. Die Kupfer-Manganlegierungen scheinen also nicht nur in der Veränderung der Gitterdimensionen innerhalb ihrer Mischkristallreihen sondern auch in ihren Volumeigenschaften eine Sonderstellung einzunehmen.

Zusammenfassung.

Eine Röntgenanalyse des Kupfer-Mangansystems hat folgendes ergeben.

Die bei hoher Temperatur stabile γ -Manganmodifikation kann, wenn sie mit einigen Prozent Kupfer legiert ist, durch Abschrecken auf gewöhnliche Temperatur herab fixiert werden. Mit steigendem Kupfergehalt nähert sich das Achsenverhältnis dieser flächenzentriert-tetragonalen Phase dem Wert 1, und die Kantenlängen ihrer Elementarzelle scheinen, als sie zuletzt bei etwa 83 Atomproz. Mangan gleich

¹⁾ A. WESTGREN und A. ALMIN, Z. physikal. Ch. (B) 5, 14. 1929. ²⁾ Es mag die Aufmerksamkeit darauf gelenkt werden, dass diese maximale Expansion etwa bei derjenigen Konzentration auftritt, wo die Schmelzpunktkurve ihr Minimum hat.

werden, in den Parameterwert der angrenzenden an Mangan gesättigten Kupferphase zu übergehen. Ein Zweiphasengebiet vermittelt möglicherweise diesen Übergang, wenn sich auch ein Gleichgewicht der beiden Phasen bisher nicht hat nachweisen lassen. Ob die beiden Kristallarten kontinuierlich oder diskontinuierlich ineinander übergehen, hat sich also nicht entscheiden lassen, sondern diese Frage muss bis auf weiteres offen gelassen werden.

Durch Untersuchung einer Reihe in verschiedener Weise wärmebehandelter Legierungsproben konnten die Grenzlinien der Phasengebiete im Zustandsdiagramm der Kupfer-Manganlegierungen fast vollständig festgelegt werden. Ausser den beiden erwähnten Phasen wurden nur die beiden Kristallarten α - und β -Mangan im Kupfer-Mangansystem gefunden. Eine Löslichkeit für Kupfer in α - und β -Mangan konnte röntgenographisch nicht nachgewiesen werden.

Der Gitterparameter der Kupferphase wächst mit steigendem Mangangehalt erst kräftig von 3.608 bis auf 3.74 Å bei etwa 50 Atomproz. Mangan und bleibt dann bis zur Phasengrenze der von hoher Temperatur abgeschreckten Legierungen, d. h. bis etwa 83 Atomproz. Mangan, fast unverändert.

Das Volumen pro Atom in den beiden einfach gebauten Phasen scheint sich über das ganze System kontinuierlich zu ändern. Die aus diesen Phasen bestehenden Legierungen bilden sich unter einer ganz beträchtlichen Expansion.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. A. WESTGREN, der mich bei der Durchführung der Untersuchung mit wertvollen Ratschlägen unterstützt hat. Ebenso bin ich Herrn Bergingenieur E. ÖHMAN, der zusammen mit mir die bei höheren Temperaturen stabilen Modifikationen des Mangans untersucht hat, für die Bereitwilligkeit, mit der er mir bei dieser Arbeit mit Rat und Tat beigestanden ist, zu grösstem Dank verpflichtet.

Stockholm, Institut f. allg. u. anorg. Chemie d. Universität,
Metallographisches Institut.

April 1930.

Das Stickstoffisotop der Masse 15.

Von

Gerhard Herzberg.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 28. 4. 30.)

Das neue von NAUDÉ durch den Isotopieeffekt in den NO -Banden gefundene Stickstoffisotop der Masse 15 wird durch Untersuchung der Banden der zweiten positiven Gruppe des Stickstoffs bestätigt. Die gemessenen Isotopieverschiebungen sind etwas kleiner als die theoretisch berechneten, was auf einen für die beiden Isotope verschiedenen Packungseffekt hindeutet. Das Intensitätsverhältnis ist etwa 1:800. Ein Stickstoffisotop N^{16} wurde in Übereinstimmung mit theoretischen Erwartungen nicht gefunden.

Vor kurzem hat NAUDÉ¹⁾ in NO schwache Banden gefunden, die er zum Teil den Molekülen $N^{14}O^{17}$ und $N^{14}O^{18}$, zum Teil aber auch einem Molekül $N^{15}O^{16}$ zuschreibt. Die Übereinstimmung der gemessenen Werte mit den theoretisch verlangten war so gut, dass an der Richtigkeit der Zuordnung wohl kaum ein Zweifel bestehen konnte. Trotzdem dürfte es von Interesse sein, dieses neue Stickstoffisotop durch seinen Isotopieeffekt auch noch in anderen Banden, insbesondere in Banden des Stickstoffs selbst, nachzuweisen.

Gelegentlich einiger spektroskopischer Untersuchungen, die in ganz anderer Richtung lagen, erhielt ich Spektrogramme der zweiten positiven Stickstoffgruppe, die die dem $N^{14}N^{15}$ -Molekül zugehörigen Banden besonders deutlich zeigten. In Fig. 1 ist ein derartiges Spektrogramm wiedergegeben²⁾. Es ist die Aufnahme einer elektrodenlosen

¹⁾ S. M. NAUDÉ, *Physic. Rev.* **34**, 1498. 1929.

²⁾ Die beiden $N^{14}N^{15}$ -Banden und die zugehörigen normalen Banden sind auf der Figur gekennzeichnet. Man erkennt nebenbei gleichzeitig sehr deutlich auf dieser Aufnahme in den Banden 2,1 und 2,0 ausser der Nullücke eine weitere Lücke im R -Zweig (in der Nähe der folgenden Kante). Infolge einer Störung fällt nämlich hier eine Linie aus, bzw. ist sehr schwach, wie schon LINDAU (*Z. Physik* **26**, 343. 1924) bei den Banden 2,4 und 2,5 festgestellt hat. Ferner ist in der 4,2-Bande ein sehr plötzlicher Intensitätsabfall im R -Zweig auffällig, der ebenfalls in der (nicht reproduzierten) 4,1-Bande vorhanden ist und mit dem Abbrechen des Bandensystems mit $v' = 4$ eng zusammenhängen dürfte. Zu einer genauen Feinstrukturanalyse reicht die benutzte Dispersion leider nicht aus. Daher konnte diese Erscheinung vorläufig nicht weiter verfolgt werden.

Ringentladung in reinem Stickstoff. Wie immer bei dieser Entladungsart ist die Schwärzung an den Rändern am stärksten, was für das gleichzeitige Messen der sehr intensiven $N^{14}N^{14}$ - und der sehr schwachen $N^{14}N^{15}$ -Banden besonders günstig ist; denn, wenn so lange belichtet wird, dass die $N^{14}N^{15}$ -Banden am Rande herauskommen, sind die normalen Banden zwar am Rande so stark geschwärzt, dass sie dort nicht mehr ausgemessen werden können, in der Mitte aber schwach genug, dass dies noch möglich ist.

Bei den vorliegenden Aufnahmen handelt es sich um die beiden Sequenzen $Jr = -1$ und $Jr = +2$ der zweiten positiven Gruppe, und zwar entsprechen die Isotopenbanden offenbar jeweils der ersten Bande dieser Sequenzen, also den Banden 1.0 und 2.0. Wie bekannt, sind die Kanten dieser Banden dreifach (es handelt sich um einen $^3\Pi - ^3\Pi$ -



Fig. 1. Isotopieeffekt in den Banden der zweiten positiven Gruppe von Stickstoff.

Übergang). und wie man auf der Reproduktion vielleicht erkennt, gilt dasselbe auch von den Isotopenbanden. Dieser Umstand zeigt besonders deutlich die Richtigkeit der Zuordnung zu einem $N^{14}N^{15}$ -Molekül und schliesst die Möglichkeit von Verunreinigungslinien aus. Dass bei den übrigen Banden keine Isotopenbanden zu beobachten sind, liegt in allen Fällen daran, dass diese durch die starken normalen Banden überlagert sind. Es wäre nur noch bei der 3,0-Bande möglich gewesen, die selbst jedoch sehr schwach ist. Durch längere Belichtung wurde jedoch die zugehörige Isotopenbande nicht erhalten, weil sich hier eine Bande unbekannten Ursprungs, die grössenordnungsmässig dieselbe Intensität wie die normale 3,0-Bande hat, überlagert¹⁾. Da die Aufnahmen mit einem grossen Hilgerschen Quarzspektrographen (Type E 1) gemacht wurden, der in diesem Gebiet eine beträchtliche Dispersion hat, schien es sich der Mühe zu verlohnen, diesen Isotopieeffekt des Stickstoffs genauer auszumessen.

¹⁾ Für die 0,0-Bande ist die Verschiebung so klein, dass sie ebenfalls nicht beobachtet werden kann, obwohl die Isotopenbande auf der langwelligen Seite der Kante liegt.

Als Verschiebung der Kanten gemessen wurde¹⁾ für die 1,0-Bande $\Delta\lambda(1,0) = 3.39 \text{ \AA}$ und für die 2,0-Bande $\Delta\lambda(2,0) = 5.74 \text{ \AA}$ bzw. $\Delta\nu(1,0) = 34.6 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\nu(2,0) = 64.6 \text{ cm}^{-1}$. Der Fehler übersteigt sicher nicht $\pm 0.4 \text{ cm}^{-1}$. Diese gemessenen Verschiebungen sind die Summe von Schwingungs- und Rotationseffekt. Der letztere ist in diesem Falle bei genauen Messungen nicht zu vernachlässigen, weil der Abstand der Nulllinien von den Kanten ziemlich beträchtlich ist (15 bis 25 cm^{-1}).

Der theoretische Schwingungsisotopieeffekt ergibt sich bekanntlich aus der Formel

$$\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1 = (\varrho - 1)(\omega'_u - \omega''_u) - (\varrho^2 - 1)(\omega'_x u'^2 - \omega''_x u''^2), \quad (1)$$

wo der Index 2 sich auf $N^{14}N^{15}$, der Index 1 auf $N^{14}N^{14}$ bezieht, und $\varrho = \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}}$, sowie $u = v + \frac{1}{2}$ (v ganzzahlig) gesetzt ist. Da $\omega_u = \omega_e - 2x\omega_e u$ und in jedenfalls genügender Annäherung $\varrho^2 - 1 = 2(\varrho - 1)$, lässt sich $\Delta\nu$ auch schreiben²⁾

$$\Delta\nu = (\varrho - 1)(\omega'_u - \omega''_u). \quad (2)$$

Die Schwierigkeit der theoretischen Berechnung im vorliegenden Falle liegt darin, dass die ω -Kurve des oberen Zustands nicht linear verläuft, sondern sehr stark gekrümmt ist und ausserdem nur vier Punkte für sie bekannt sind. Formel (1) lässt sich daher nicht ohne weiteres anwenden. Wir nehmen im folgenden an, dass die Formel (2) auch gilt, wenn ω'_u nicht linear mit u' geht, was ziemlich plausibel erscheint³⁾.

Da eine Feinstrukturanalyse nicht für alle Werte von ν' vorliegt, mussten die ω -Werte aus den Kantenabständen bestimmt werden. Da der Abstand Nulllinie—Kante mit wachsendem ν' zunimmt, erhält man etwas zu kleine Werte für ω'_u und daher einen ein wenig zu grossen Wert für $\Delta\nu$. Die je drei Kanten der Banden der Sequenzen

¹⁾ Es wurden alle drei Kanten jeder Bande gemessen und zwischen den Abständen entsprechender Kanten gemittelt. ²⁾ Dieselbe Umformung wurde auch schon von PATKOWSKI und CURTIS (Trans. Farad. Soc. **25**, 725. 1929) benutzt.

³⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Herr Prof. BIRGE sandte mir freundlicher Weise das Manuskript einer noch nicht veröffentlichten Arbeit über den Schwingungsisotopieeffekt, in der er zeigt, dass die obige Formel wirklich exakt richtig ist bis auf die Vernachlässigung, die durch Gleichsetzen von $\varrho^2 - 1 = 2(\varrho - 1)$ und $(\varrho^3 - 1) = 3(\varrho - 1)$ gemacht ist. Dies macht aber in unserem Fall nur wenige hundertstel cm^{-1} aus, wie man leicht nachrechnet.

$\Delta v = +1, +2$ und $+3$ wurden so genau wie möglich ausgemessen¹⁾. Der Fehler dieser Messungen dürfte $\pm 0.05 \text{ \AA}$ nicht übersteigen. Die erhaltenen Werte für jeweils die langwelligsten Kanten in der Sequenz $\Delta v = +1$ stimmen innerhalb dieser Genauigkeit mit den Werten von

v'	v''	λ (HERMESDORF)	λ (HERZBERG)	ν
0	0	3371.486	—	29651.99
1	0	3159.233	3159.18	31644.15
2	1	3135.900	3135.92	31879.56
3	2	3116.747	3116.75	32075.46
4	3	3104.124	3104.08	32205.89
2	0	—	2976.86	33582.67
3	1	—	2962.07	33750.34
4	2	—	2953.23	33851.37
3	0	—	2819.95	35451.21
4	1	—	2814.33	35522.00

HERMESDORF²⁾ überein, wie aus der vorstehenden Tabelle hervorgeht. Die neuen Messungen für die Banden 2,0 und 3,0 und die Messungen von HERMESDORF für die Banden 0,0 und 1,0 wurden zur Ableitung einer Formel für diese Banden benutzt. Es ergab sich unter Benutzung der BIRGESchen Formel³⁾ für den unteren Zustand

$$\nu = 29503.71 + (2030.14u' - 14.57u'^2 - 2.723u'^3) - (1732.84u'' - 14.44u''^2).$$

Daraus ergibt sich

$$\omega'_u = 2030.14 - 29.14 u' - 8.17 u'^2; \quad \omega''_u = 1732.84 - 28.88 u''.$$

Setzt man die sich daraus ergebenden Werte für $\omega'_{3/2}$, $\omega'_{5/2}$ und $\omega''_{1/2}$ in die obige Formel (2) ein, so erhält man als theoretische Verschiebung infolge Schwingungsisotopieeffekt $\Delta \nu_s(1,0) = 35.8 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta \nu_s(2,0) = 66.8 \text{ cm}^{-1}$, wobei für ρ der Wert 1.01710, der sich durch Annahme der Massen 14 und 15 ergibt, gesetzt wurde.

Wie schon gesagt wurde, setzt sich die Verschiebung der Kanten aus dem Schwingungs- und Rotationseffekt zusammen. Der letztere konnte ungefähr abgeschätzt werden aus dem Abstand Nulllinie—Kante, der sich ungefähr messen liess. Bekanntlich ist dieser Rotationseffekt $\Delta \nu_r = (\rho^2 - 1) \nu_m$, wo ν_m der Abstand Nulllinie—Kante ist. Für die 1,0-

¹⁾ Es wurde so eingestellt, als ob die Kanten Linien wären, was, da die Kanten ziemlich linienförmig sind, recht genau möglich ist. ²⁾ Siehe KAISER, Handbuch der Spektroskopie, Bd. 5, S. 832. ³⁾ International Critical Tables 5, 415. 1929.

Bande ergibt sich $\Delta \nu_r = 0.6 \text{ cm}^{-1}$, für die 2,0-Bande $\Delta \nu_r = 0.8 \text{ cm}^{-1}$. Durch Subtraktion dieser Werte von den obigen für den Schwingungs-isotopieeffekt erhält man die theoretische Verschiebung der Kanten bei Annahme eines Massenverhältnisses 14:15 zu $\Delta \nu(1,0) = 35.2 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta \nu(2,0) = 66.0 \text{ cm}^{-1}$. Wie man sieht, sind die theoretischen Verschiebungen merklich grösser als die experimentell gefundenen, und zwar liegt der Unterschied ausserhalb der Fehlergrenze der Messungen. Der Umstand, dass zur Ableitung der theoretischen Werte die Kanten- und nicht die Nulllinienformel benutzt wurde, erklärt, wie eine Überschlagsrechnung zeigt, nur ein Viertel dieser Differenz. Der restliche Unterschied kann seine Ursache einmal darin haben, dass die obige Formel (2) für so stark anharmonische Schwingungen, wie sie die des Stickstoffs im oberen Zustand der zweiten positiven Gruppe sind, nicht mehr gilt¹⁾ oder aber auch in einem Massendefekt bei der Anlagerung eines Protons und eines Elektrons an einen N^{14} -Kern. Ein merklich kleineres Massenverhältnis als 14:15 ergibt sich auch, wenn man die Daten nach dem Verfahren von GIBSON²⁾ auswertet, und zwar erhält man für ρ den Wert 1.0165, während sich nach dem obigen Verfahren $\rho = 1.0168$ ergibt. Der letztere Wert entspricht einem Unterschied der Packungseffekte von 0.013. Ich vermag nicht zu übersehen, wieviel von diesem Unterschied auf der Ungenauigkeit der theoretischen Formel für den Isotopieeffekt beruht. Jedenfalls erscheint es mir auf Grund des vorliegenden Materials sehr wahrscheinlich, dass der Massendefekt von N^{15} grösser ist als der von N^{14} . Zu einem ähnlichen Schluss sind vor kurzem MECKE und WURM³⁾ für O^{18} relativ zu O^{16} auf Grund des Rotationsisotopieeffekts gekommen. Der von ihnen gefundene Unterschied ist von derselben Grössenordnung. Durch Untersuchungen des Schwingungsisotopieeffekts von N^{15} an Banden, die eine einfachere Formel haben als die zweite positive Gruppe, sollte es möglich sein, den Packungseffekt genauer zu ermitteln.

Aus Aufnahmen mit verschiedener Belichtungszeit ergibt sich das Intensitätsverhältnis der Banden von $N^{14}N^{15}$ zu denen von $N^{14}N^{14}$ zu ungefähr 1:400. Hieraus folgt die relative Häufigkeit der Atome

1) Vgl. jedoch Anmerkung 3 auf S. 45. 2) G. E. GIBSON, Z. Physik 50, 692. 1928. Anmerkung bei der Korrektur: BIRGE hat in der genannten Arbeit das GIBSONsche Verfahren genauer ausgearbeitet. Danach ergibt sich natürlich nach beiden Berechnungsarten derselbe Wert für ρ . 3) B. MECKE und K. WURM, Z. Physik 61, 37. 1930.

zu ungefähr 1:800¹⁾. N^{15} ist also relativ zu N^{14} etwas häufiger als O^{18} relativ zu O^{16} ²⁾ (1:1250). Der Umstand, dass im $N^{14}N^{15}$ -Molekül im Gegensatz zum $N^{14}N^{14}$ -Molekül kein Intensitätswechsel in den Banden besteht, braucht bei dieser Abschätzung nicht berücksichtigt zu werden³⁾, da die Intensitäten von Kanten gemessen wurden.

NAUDÉ glaubt nach seiner Mitteilung auch Anzeichen für das Stickstoffisotop der Masse 16 zu haben. Auf meinen Aufnahmen sind solche Anzeichen nicht vorhanden. Es ist bemerkenswert, dass in dem von BECK gegebenen Schema der bisher bekannten Kerne⁴⁾ ein Kern N^{15} sich sehr wohl einfügt, genau so wie die neuerdings gefundenen Kerne C^{13} , O^{17} und O^{18} ; ein Kern N^{16} würde dagegen in dieses Schema gar nicht hineinpassen. Nach diesem Schema ist von den Elementen N, C und O höchstens noch ein Isotop C^{14} zu erwarten.

Diese Arbeit wurde im H. H. WILLS Physical Laboratory der Universität Bristol ausgeführt. Dem Direktor desselben, Herrn Prof. A. M. TYNDALL, möchte ich auch an dieser Stelle für sein freundliches Interesse und die bereitwillige Überlassung aller notwendigen Mittel herzlichst danken.

1) Anmerkung bei der Korrektur: In einer kürzlich erschienenen Arbeit (Physic. Rev. 35, 809, 1930) von W. D. HARKINS und A. E. SCHUB über die Entstehung von O^{17} bei Beschiessung von N^{14} mit α -Strahlen wird als Intensitätsverhältnis $N^{14} : N^{15}$ dieselbe Zahl wie oben angegeben, aber ohne jede nähere Begründung.

2) H. D. BABCOCK, Physic. Rev. 34, 540. 1929. 3) Dies wurde zwar durch die vorliegenden Aufnahmen nicht nachgewiesen, ist aber nach all unseren theoretischen Kenntnissen und nach den experimentellen Ergebnissen an $O^{16}O^{18}$, $O^{16}O^{17}$ usw. ganz sicher so. 4) G. BECK, Z. Physik 47, 407. 1928.

Bristol, H. H. WILLS Physical Laboratory.

April 1930.

Osmium als Dehydrierungskatalysator für Dekahydronaphthalin.

Von

A. A. Balandin.

Aus dem Laboratorium für Organische Chemie der I. Staatsuniversität in Moskau.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 5. 30.)

Es wurde die Reaktionsgeschwindigkeit der katalytischen Dehydrierung von Dekahydronaphthalin in Gegenwart von metallischem Osmium in Abhängigkeit von der Temperatur, der Vorbehandlung mit Wasserstoff, vom Zusatz des Reaktionsprodukts Naphthalin und vom Druck untersucht. Eine reproduzierbare Reaktionshemmung wurde festgestellt. Die Erläuterung des reaktionskinetischen Mechanismus wird gegeben und die auf Grund dessen abgeleiteten Gleichungen mit dem Experiment in Übereinstimmung gefunden. Aus den ermittelten Konstanten werden numerische Werte der in der Theorie der heterogenen Katalyse auftretenden Größen, wie Verhältnisse der Reaktions- zur Verdampfungswahrscheinlichkeit, Aktivierungsenergie u. a. berechnet. — Es wird eine plötzliche Änderung der Katalysatoreigenschaften beschrieben; eine Erklärung dafür wird durch die Vorstellungen der Multiplietthypothese versucht.

1. Einleitung.

Wie es unlängst von N. D. ZELINSKY und M. B. TUROWA-POLLAK gezeigt wurde¹⁾, eignet sich das Osmium als ausgezeichnete Hydrierungskatalysator für organische Verbindungen. In dieser Hinsicht ist die Wirkung des Osmiums seiner katalytischen Wirkung in der Ammoniaksynthese²⁾ ähnlich. Die Katalyse der Gegenreaktion — der Dehydrierung der organischen Verbindungen bei höheren Temperaturen — ist mit Komplikationen verknüpft. Bei Anwendung von Osmium bei der Dehydrierung von einer Reihe sechsgliedriger Ringsysteme³⁾ stellte sich der Umstand heraus, daß keine Reaktion stattfindet. Nur Dekahydronaphthalin konnte mit geringer Ausbeute zu Naphthalin dehydriert werden, aber auch da hörte die Reaktion bald auf. Nach dem Durchleiten von Wasserstoff bei höherer Temperatur konnte die Dehydrierung noch eine Zeitlang fortgesetzt werden. Dieses weist darauf hin, dass die Hemmung der Reaktion auf eine Vergiftung des Katalysators zurückzuführen ist. Die Wahr-

¹⁾ N. D. ZELINSKY und M. B. TUROWA-POLLAK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1865. 1929. ²⁾ Vgl. MITTASCH, Z. Elektrochem. **35**, 920. 1929. ³⁾ N. D. ZELINSKY und M. B. TUROWA-POLLAK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **1930** (im Druck).

scheinlichkeit solch einer Erklärung wird dadurch verstärkt, dass bei höherer Temperatur auch bei der Hydrierung von Naphthalin Vergiftungserscheinungen in Gegenwart von Osmium auftreten¹⁾.

Zur Aufklärung dieser Sachverhältnisse wurde die vorliegende Untersuchung der Kinetik der Dehydrierungskatalyse des Dekahydronaphthalins in Gegenwart von Osmium vorgenommen.

2. Experimentelles.

Es wurde dasselbe Durchströmungsverfahren, wie es in einer unserer früheren Abhandlungen mitgeteilt wurde²⁾, verwendet. Das Dekahydronaphthalin (Deutsche Hydrierungswerke), mit Oleum (7% SO_3) bearbeitet, mit verdünnter Lauge und Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und über metallischem Natrium destilliert, siedete bei 189° bis 190° C, $n_{20} = 1.4762$ und bestand aus den cis- und trans-Formen. Der Osmiumkatalysator (25% auf Asbest) wurde in derselben Zubereitung wie in der Arbeit von ZELINSKY und TUROWA-POLLAK in der Menge von 7 g genommen (Schichtlänge 30 cm). Die ganze Arbeit wurde mit demselben Katalysator ausgeführt, so dass er aus dem Rohr nicht herausgenommen und nicht in Berührung mit Luft gekommen war. Er wurde im Wasserstoffstrom bei 310° C 4 Stunden hindurch nachreduziert, bis sich kein OsO_4 mehr verflüchtigte und sich kein Wasser mehr bildete. Dann wurde er vor jedem Versuch jedesmal (falls es weiter nicht anders angegeben ist) bei der Temperatur des entsprechenden Versuchs mit 2.5 Liter Wasserstoff bearbeitet, welcher mit der Geschwindigkeit von 50 cm³/Min durchströmte.

Nach einigen Vorversuchen, bei denen insgesamt 55 cm³ Dekalin bei 270° bis 305° C durchgeleitet wurden, und aus denen sich ergab, dass nach Bearbeitung mit einer hinreichenden Menge Wasserstoff die Reaktionsgeschwindigkeiten sich als reproduzierbar erwiesen wurden, die im folgenden beschriebenen Messungen durchgeführt.

Die Strömungsgeschwindigkeit war in allen Versuchen eine und dieselbe, es wurden 4 cm³ flüssigen Stoffs in 20 Minuten in das Rohr gleichmässig eingelassen³⁾.

¹⁾ N. D. ZELINSKY und M. B. TUROWA-POLLAK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2865. 1929. ²⁾ ZELINSKY und BALANDIN, Z. physikal. Ch. **126**, 267. 1927.

³⁾ Vgl. die oben zitierte Arbeit, wo dieselbe Durchströmungsgeschwindigkeit verwendet wurde.

3. Abhängigkeit von der Zeit.

Bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit und konstanter Temperatur nahm die entwickelte Menge Wasserstoff mit der Zeit sehr stark ab. In dieser Hinsicht stehen die Versuche mit Osmium im Gegensatz zu den Versuchen mit Platin, Palladium und Nickel, wo die Reaktionsgeschwindigkeit sich mit der Zeit nicht ändert. Das ist z. B. aus einem beliebigen Versuch der Tabelle 1 ersichtlich. In der ersten Spalte dieser Tabelle ist die Zeit vom Anfang des Versuchs in Minuten angegeben, in der zweiten Spalte die Gasvolumenablesung (N. T. P.) am Messzylinder, in der dritten Spalte die dem 5-Minutenintervall entsprechend entwickelte Wasserstoffmenge, welche ein Maß der Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Zeitintervall darstellt. Die Reaktionsgeschwindigkeit H erscheint mit der Zeit t durch eine Exponentialgleichung von der Form

$$H = H_0 e^{-at}$$

verknüpft, wo H_0 und a Konstanten bedeuten. In der vierten Spalte sind die aus den Versuchsergebnissen berechneten H_0 -Werte angegeben mit einem bestimmten Werte der Konstanten a (als Zeit t ist augencheinlich die Mitte der 5-Minuten-Intervalle einzusetzen, d. h. 2·5, 5 usw. Minuten). Die Konstanz der so erhaltenen H_0 -Werte (mit nur kleinen Schwankungen) weist auf die Anwendbarkeit der Formel hin. Für das erste 5-Minuten-Intervall fallen diese H_0 -Werte heraus, weil der im Rohr vor dem Versuch befindliche Wasserstoff erst durch Sauerstoffdämpfe verdrängt werden musste.

Wie durch Überlegungen im Abschn. 7 gezeigt werden wird, hat die Formel eine einfache Bedeutung: sie gibt eine allmähliche Verfallung wieder mit der Vergiftungskonstante a ; H_0 bedeutet die Reaktionsgeschwindigkeit auf der totalen Katalysatoroberfläche, d. h. bevor die Vergiftung eingetreten ist¹⁾.

¹⁾ Nach einer Privatmitteilung von Herrn Prof. BODENSTEIN hat Herr NAGAI in seinem Institut analoge Beobachtungen bei der Hydrierung von Chinon am Palladiumblech gemacht, die im Rahmen von dessen Dissertation publiziert werden sollen. Es wurde nämlich folgende Abhängigkeit gefunden: $\frac{dx}{dt} = ae^{-kx}$, wo a die Anfangsgeschwindigkeit, x die umgesetzte Menge von Wasserstoff, t die Zeit und k eine empirisch zu ermittelnde Konstante bedeuten.

4. Abhängigkeit von der Temperatur. Aktivierungsenergie.

Da man durch Benutzung der oben angegebenen Formel den Vergiftungseffekt ausschliessen kann, so kann man aus den H_0 -Werten, welche bei verschiedenen Temperaturen ermittelt sind, über die Geschwindigkeit der ungestörten Reaktion urteilen, und bei Anwendung der ARRHENIUSSchen Gleichung die Aktivierungsenergie berechnen. Die zeitliche Änderung der Geschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen und die Ergebnisse der Anwendung der Formel sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1.

Versuch Nr. 6 ¹⁾ . Temp. 228° C. $a \cdot 0.4343 = 0.0078.$				Versuch Nr. 7. Temp. 247° C. $a \cdot 0.4343 = 0.0081.$			
t	$V \text{ cm}^3$	H	H_0	t	$V \text{ cm}^3$	H	H_0
0	8			0	0		
5	25	17	(18)	5	50	50	(52)
10	55	30	34	10	91	41	47
15	80	25	31	15	131	40	50
20	103	23	31	20	166	35	49
25	126	23	35	25	201	35	53
30	144	18	30	30	230	29	48
35	165	21	38	35	258	28	51
40	186	21	41	40	282	24	48
45	204	18	39	45	304	22	49
50	217	13	31	50	324	20	49
Mittel 34				Mittel 50.5			
Versuch Nr. 8. Temp. 262° C. $a \cdot 0.4343 = 0.0083.$				Versuch Nr. 10. Temp. 270° C. $a \cdot 0.4343 = 0.0070.$			
t	$V \text{ cm}^3$	H	H_0	t	$V \text{ cm}^3$	H	H_0
0	0			0	0		
5	70	70	(73)	5	84	84	(87)
10	130	60	69	10	155	71	(80)
15	184	54	69	15	220	65	(80)
20	231	47	66	20	272	52	69
25	271	40	62	25	320	48	69
30	312	41	69	30	365	45	67
35	345	33	61	35	407	42	71
40	378	33	67	40	443	36	66
45	407	29	65	45	480	37	73
50	435	28	69	50	512	32	69
Mittel 66				Mittel 69			

¹⁾ Die Versuchsnummern sind überall nach der Reihenfolge der Ausführung der Versuche angegeben.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Versuch Nr. 9. Temp. 277° C. $\alpha \cdot 0.4343 = 0.0059$.

t	$V \text{ cm}^3$	H	H_0
0	0		
5	98	98	(101)
10	181	83	(92)
15	252	71	(84)
20	320	68	(86)
25	376	56	76
30	429	53	77
35	479	50	78
40	526	47	78
45	569	43	77
50	610	41	78

Mittel 77

Bei Anwendung der ARRHENIUSschen Gleichung

$$k = k_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

auf diese Zahlen $\left(k = \frac{H_0 \cdot 100}{576}\right)$ berechnet sich die Aktivierungsenergie Q zu 10000 cal pro Mol. In der Tabelle 2 sind gefundene prozentuale Geschwindigkeiten (bei voller Dehydrierung müssten 576 cm³ H₂ in 5 Minuten entwickelt werden) neben den nach der ARRHENIUSschen Gleichung berechneten Geschwindigkeiten angegeben.

Tabelle 2. $k_0 = 4.07 \cdot 10^4$; $Q = 10000$.

Temperatur in Grad	Prozent H ₂ gef.	Prozent H ₂ ber.
228	4.7	4.8
247	7.0	6.6
262	9.2	8.5
270	9.6	9.6
277	10.7	10.7

Es ist zu ersehen, dass die ARRHENIUSsche Gleichung anwendbar ist. Beim Vergleich der Dehydrierungsaktivität des Osmiumkatalysators mit anderen Katalysatoren sehen wir, dass er dem Nickel am nächsten steht, für welches sich die Werte $k_0 = 3.63 \cdot 10^4$ und $Q = 9990$ kcal/Mol ergeben haben¹⁾ und welches sich etwas schwächer als Osmium erwies. Auch gibt es im Falle des Osmiums Abweichungen

¹⁾ ZELINSKY und BALANDIN, loc. cit., S. 279.

vom ARRHENIUSschen Gesetz bei Temperaturen höher als 280°C (vgl. Versuch Nr. 4 weiter unten), wie dieses auch bei anderen Katalysatoren gefunden worden war¹⁾.

5. Abhängigkeit von der Vorbehandlung mit Wasserstoff.

Es erschien von Interesse, die Geschwindigkeit der Reinigung der Oberfläche durch Wasserstoff von dem infolge der Katalyse gebildeten Giftstoffe näher zu untersuchen. Folgende Versuche wurden bei konstanter Temperatur von 270°C durchgeführt: Nachdem in einem Versuch die Reaktionsgeschwindigkeit auf etwa $32\text{ cm}^3\text{ H}_2$

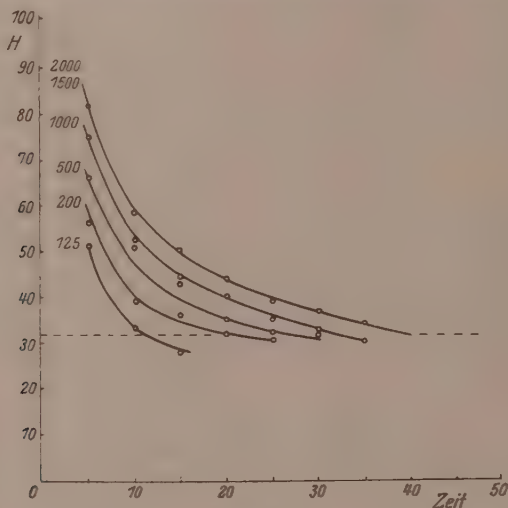


Fig. 1.

pro 5 Minuten gesunken war, d. h. die Katalysatoroberfläche immer bis zu einem und demselben Betrag von 50% der Gesamtoberfläche mit Giftstoff besetzt war, wurde ein Wasserstoffstrom mit einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit von $50\text{ cm}^3/\text{Min.}$ eingesetzt, und zwar wurden in verschiedenen Versuchen verschiedene Mengen Wasserstoff durchgeleitet. Dann wurde der nächste Versuch begonnen.

Die Resultate sind aus der Fig. 1 zu ersehen.

Die Berechnung der Konstanten sind in Tabelle 3 wiedergegeben, welche in analoger Weise wie Tabelle 1 zusammengestellt ist.

¹⁾ ZELINSKY und BALANDIN, loc. cit., S. 274.

Tabelle 3.

Versuch Nr. 12. Vorbehandlung mit
125 cm³ H₂¹⁾.

<i>t</i>	<i>V</i> cm ³	<i>H</i>
0	301	
5	352	51
10	385	33
15	413	28

Versuch Nr. 11 a. Vorbehandlung mit
200 cm³ H₂. $\alpha \cdot 0.4343 = 0.0068$.

<i>t</i>	<i>V</i> cm ³	<i>H</i>	<i>H</i> ₀
0	0		
5	56	56	(58)
10	95	39	44
15	131	36	44
20	163	32	42
25	194	31	44

Mittel 44

Versuch Nr. 11. Vorbehandlung mit
500 cm³ H₂¹⁾.

<i>t</i>	<i>V</i> cm ³	<i>H</i>
0	0	
5	66	66
10	117	51
15	160	43
20	195	35
25	227	32
30	259	32

Versuch Nr. 13. Vorbehandlung mit
1000 cm³ H₂. $\alpha \cdot 0.4343 = 0.0085$.

<i>t</i>	<i>V</i> cm ³	<i>H</i>	<i>H</i> ₀
0	0		
5	75	75	(79)
10	127	52	60
15	171	44	56
20	211	40	56
25	247	35	54
30	279	32	55
35	309	30	57

Mittel 56

Versuch Nr. 14. Vorbehandlung mit
1500 cm³ H₂. $\alpha \cdot 0.4343 = 0.0084$.

<i>t</i>	<i>V</i> cm ³	<i>H</i>	<i>H</i> ₀
0	0		
5	82	82	(86)
10	140	58	68
15	190	50	64
20	234	44	62
25	273	39	60
30	310	37	63
35	344	34	64

Mittel 63

Versuch Nr. 15. Vorbehandlung mit
2000 cm³ H₂. $\alpha \cdot 0.4343 = 0.0084$.

<i>t</i>	<i>V</i> cm ³	<i>H</i>	<i>H</i> ₀
0	0		
5	82	82	(86)
10	140	58	68
15	190	50	64
20	234	44	62
25	273	39	60
30	310	37	63
35	344	34	64

Mittel 63

Es ist zu ersehen, dass zu den in der Tabelle 3 ermittelten Werten noch ein Wert hinzuzufügen ist, nämlich 32 cm³ H₂ als Reaktionsgeschwindigkeit, welche man erhält, wenn man in diesen Bedingungen den Katalysator nicht mit Wasserstoff vorbehandelt.

¹⁾ Versuch Nr. 12 hat zu wenig Punkte geliefert, um eine eigentliche Rechnung nach der Formel durchführen zu können, weil nach dem Sinn dieser Versuchsserie der Versuch bei der Reaktionsgeschwindigkeit von etwa 32 cm³ abgebrochen werden musste. Versuch Nr. 11 gab etwas regellose Daten, deshalb ist die Berechnung nicht angegeben.

Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit H_0 wächst mit der Vorbehandlung mit zunehmenden Mengen Wasserstoff, um endlich einen Grenzwert zu erreichen. Es wird der Giftstoff von der Katalysatoroberfläche vom Wasserstoff allmählich verzehrt. Dieses besagt, dass, obwohl der Giftstoff eine lange Lebensdauer auf der Katalysatoroberfläche hat, welche viel grösser als die von Dekalin und anderen infolge der Reaktion sich bildenden Stoffe ist, dennoch das Durchführen von bereits 1.5 Liter Wasserstoff bei 270°C genügt, um die ganze Oberfläche von ihm zu reinigen und die Reaktionsgeschwindigkeit reproduzierbar zu machen (vgl. Versuch Nr. 14 und 15). Vielleicht handelt es sich hier um eine Hydrierung (vgl. Abschn. 7). Für die Arbeit war dieses von praktischer Bedeutung, weil diese Versuche den Beweis dafür lieferten, dass das in allen weiteren Fällen durchgeführte Vorbehandeln mit 2.5 Liter Wasserstoff zur vollständigen Reinigung der Oberfläche und Regenerierung der Katalysatoroberfläche mehr als ausreichend war.

6. Abhängigkeit vom Naphthalinzusatz.

Somit ist es zu ersehen, dass nicht das Reaktionsprodukt Wasserstoff die Katalyse hemmt, da die hemmende Substanz durch Wasserstoff verjagt werden kann. Um die Frage zu entscheiden, ob als Giftstoff sich das Reaktionsprodukt Naphthalin erweisen würde, wurden Versuche angestellt, in denen Naphthalin zum Dekalin im voraus zugesetzt wurde, in der Weise, dass mit derselben Strömungsgeschwindigkeit (4 cm^3 in 20 Minuten) Dekalin-Naphthalingemische über den Katalysator geführt wurden und die entwickelte Wassermenge gemessen wurde. Die Temperatur war konstant (270°C). Die Ergebnisse sind auf Fig. 2 wiedergegeben, in welcher der grösseren Anschaulichkeit halber die Ordinaten im logarithmischen Massstab aufgetragen sind¹⁾; die nach der angegebenen Formel berechneten Konstanten sind in der Tabelle 4 aufgeführt.

Wie diese Versuche zeigen, bleibt bei steigendem Naphthalin-gehalt (und bzw. sinkendem Dekalingehalt) die Anfangsreaktions-

¹⁾ Die gemessenen Geschwindigkeiten beziehen sich nicht auf das Ende der 5-Minutenintervalle, sondern auf deren Mitte, weshalb aus den als Abszissen aufgetragenen Zeiten immer $\frac{5}{2} = 2.5$ Minuten abzuziehen sind. In Fig. 2 ist daher eine der Ordinatenachse parallele Gerade ausgezogen, welche der eigentlichen Zeit 0 entspricht.

geschwindigkeit H_0 praktisch konstant. Dieses Ergebnis kann unter den Bedingungen der benutzten Durchströmungsmethode nur die eine Deutung haben, nämlich, dass Naphthalin nur sehr wenig im Vergleich mit Dekalin von der Katalysatoroberfläche adsorbiert wird und dass es gar nicht als ein Giftstoff für die Katalyse betrachtet werden kann.

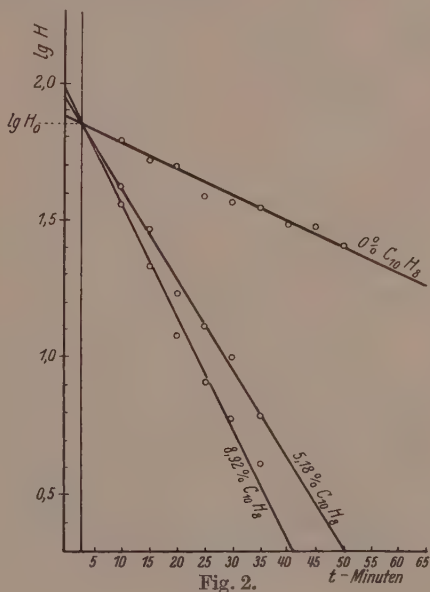


Tabelle 4.

Versuch Nr. 16. 0 Gewichtsproz.
Naphthalin. $\alpha \cdot 0.4343 = 0.0095$.

t	$V \text{ cm}^3$	H	H_0
0	0		
5	86	86	(91)
10	146	60	71
15	198	52	68
20	247	49	72
25	285	38	62
30	322	37	67
35	357	35	71
40	387	30	68
45	417	30	76
50	442	25	71

Mittel 70

Versuch Nr. 17. 5.18 Gewichtsproz.
Naphthalin. $\alpha \cdot 0.4343 = 0.0328$.

t	$V \text{ cm}^3$	H	H_0
0	8		
5	83	75	(91)
10	122	39	69
15	151	29	74
20	168	10	64
25	181	13	71
30	191	10	80
35	197	6	70

Mittel 71

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Versuch Nr. 18. 8·92 Gewichtsproz.
Naphthalin. $a \cdot 0.4343 = 0.0400$.

t	$V \text{ cm}^3$	H	H_0
0	0		
5	68	68	(86)
10	102	34	68
15	123	21	66
20	135	12	60
25	143	8	64
30	149	6	76
35	159	4	80

Mittel 69

Versuch Nr. 19. 13·0 Gewichtsproz.
Naphthalin¹). $a \cdot 0.4343 = 0.0486$.

t	$V \text{ cm}^3$	H	H_0
0	0		
5	65	65	86
10	102	37	85
15	123	21	85
20	135	12	85
25	141	6	74
30	145	4	85

Mittel 84

Die Konstanz der H_0 -Werte unter diesen Versuchsbedingungen weist auch darauf hin, dass die Reaktion der Dehydrierung als nullter Ordnung in bezug auf Dekalin erscheint.

Die Werte der Konstante a steigen im Gegenteil mit steigendem Naphthalingehalt, d. h. je mehr Naphthalin im voraus zugegeben wird, desto schneller wird die Oberfläche vergiftet, obwohl ihre Anfangsgrösse durch Naphthalinanwesenheit selber nicht verkleinert wird. Dieses gibt einen Hinweis auf die Natur des Giftstoffs, welcher die Katalyse hemmt; er ist ein Produkt einer weitgehenden Einwirkung des Katalysators auf Naphthalin und dieses Produkt muss sehr adsorptionsfähig oder wenig flüchtig sein. Seine Analyse wurde von mir, zum Teil infolge seiner kleinen Menge, nicht gemacht. Dass solche Produkte im Gang der Katalyse von organischen Substanzen sich oft bilden, war bereits gezeigt²).

Es ist vielleicht kaum nötig zu bemerken, dass bei der Dehydrierung von Dekalin als Giftstoff keine Verunreinigung in der Ausgangssubstanz anzunehmen ist³), weil in diesem Falle nicht die Vergiftungsgeschwindigkeit mit steigendem Naphthalingehalt zunehmen könnte; sie müsste eher abnehmen, da die Menge des Dekalins kleiner wird, obwohl die Abnahme nur sehr klein sein könnte infolge der starken Adsorptionsfähigkeit des Giftstoffs.

¹) Weiterer Naphthalinzusatz wurde nicht gemacht, weil das Naphthalin in Dekalin nur zu 17% bei 22°C löslich ist (vgl. ZELINSKY und BALANDIN, loc. cit., S. 285).

²) ZELINSKY und TUROWA-POLLAK, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 156. 1926.

³) Wie bei der Dehydrierung von iso-Butyl- und iso-Amylalkohol in der Untersuchung von PALMER und CONSTABLE (Pr. Roy. Soc. (A) 107, 255. 1925).

Dass diese Verhältnisse — konstanter H_0 -Wert und steigender α -Wert bei steigender Naphthalinkonzentration — auch bei anderen Temperaturen bestehen, ist aus den in der Tabelle 5 erörterten Versuchen, die bei 303°C ausgeführt wurden, zu ersehen.

Tabelle 5.

Versuch Nr. 4. 0 Gewichtsproz.
Naphthalin. $\alpha \cdot 0.4343 = 0.0143$.

t	$V \text{ cm}^3$	H	H_0
0	0		
5	146	146	(159)
10	308	162	206
15	428	120	181
20	532	104	185
25	620	88	185
30	695	75	185
35	755	60	175
40	806	51	175
45	852	46	187

Mittel 182

Versuch Nr. 5. 10 Gewichtsproz.
Naphthalin. $\alpha \cdot 0.4343 = 0.0270$.

t	$V \text{ cm}^3$	H	H_0
0	0		
5	137	137	
10	251	114	182
15	333	82	179
20	391	58	177
25	437	46	187
30	473	36	199
35	497	24	188

Mittel 183

7. Ableitung der reaktionskinetischen Gleichung.

Zur Erklärung der vorliegenden Versuche und Ableitung der reaktionskinetischen Gleichung wird als Grundannahme dienen, dass die Dehydrierungsreaktion an einem Molekül Dekalin stattfindet, das auf einem aktiven Zentrum adsorbiert sitzt. Die Menge des aus dem Rohr sich pro Zeiteinheit entwickelnden Wasserstoffs ist demnach:

$$H = 5k_2s_d, \quad (1)$$

wo s_d die mit monomolekularer Schicht Dekalin bedeckte Oberfläche bzw. die Anzahl der aktiven Zentren, von welchen jedes mit einem Molekül Dekalin besetzt ist, bedeutet, und wo k_2 die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Dehydrierungsreaktion ist. Der stöchiometrische Faktor 5 stammt aus der Gleichung



Obwohl diese Reaktion gewiss durch Zwischenstufen geht, ist es für die weiteren Überlegungen gerechtfertigt, diese Zwischenstufen nicht in Betracht zu ziehen, weil die erste von ihnen sicherlich die langsamste ist.

Zweitens ist die Vergiftung durch ein Produkt der Katalyse des Naphthalins anzunehmen. Der Gleichung (1) analog sei geschrieben

$$\frac{dG}{dt} = k_1s_n, \quad (2)$$

wo $\frac{dG}{dt}$ die Anzahl der in der Zeiteinheit sich bildenden Moleküle Giftstoff, s_n die mit Naphthalin besetzte Oberfläche und k_1 die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion der Bildung des Giftstoffs bedeutet.

In dem Grenzfalle einer so starken Adsorption des Giftstoffs, dass seine Moleküle auf den katalytischen Zentren bleiben, deren katalytische Fähigkeit sie somit vernichten, ist die Vergrößerung der Zahl der von diesem Stoff besetzten Zentren gleich der Verminderung der Zahl von aktiven Zentren, die von ihm frei sind:

$$\frac{dG}{dt} = -\frac{ds}{dt}, \quad (3)$$

wo s die vom Giftstoff freie Oberfläche (bzw. Anzahl aktiver Zentren) ist.

Die Bestimmung der in den obigen Gleichungen auftretenden Grössen s_d , s_n und s kann nach der Theorie von LANGMUIR¹⁾ folgendermassen gemacht werden [Gleichungen (4) bis (6)]:

Es besteht nämlich:

$$s = s_d + s_n + s', \quad (4)$$

wo s' die Zahl solcher aktiven Zentren ist, von welchen ein adsorbiertes Molekül sich schon verflüchtigt hat, während noch kein neues Molekül aufgenommen ist. Da der Druck hoch ist, ist die Häufigkeit der Zusammenstösse sehr gross und deshalb ist s' im Vergleich mit s_d und s_n verschwindend klein. Vom Einfluss des Wasserstoffs sehen wir einstweilen ab.

Die Moleküle im Gas und auf der Oberfläche befinden sich im dynamischen Gleichgewicht, für welches wir nach LANGMUIR schreiben:

$$\frac{s_d}{\tau_d} + s_d k_2 = \beta_d p_d s' \quad (5)$$

$$\frac{s_n}{\tau_n} = \beta_n p_n s' + s_d k_2. \quad (6)$$

Gleichung (5) bezieht sich auf Dekalin; ihre rechte Seite gibt die Zunahme der mit Dekalin besetzten Zentren pro Zeiteinheit

¹⁾ J. LANGMUIR, Trans. Farad. Soc. **37**, 1. 1921. Man bekommt prinzipiell dieselben Gleichungen, wenn man anstatt der Adsorption räumlich frei bewegter Moleküle an einer Fläche die „Adlineation“ betrachtet, d. h. die Adsorption von Molekülen, die nur an einer Fläche beweglich sind, an einer Linie (SCHWAB und PIETSCH, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 385. 1928).

wieder. Sie ist der Zahl der Zusammenstösse der Gasmoleküle mit der freien Oberfläche gleich und ist mit s' , multipliziert mit dem Dekalindruck p_d , proportional.

Die linke Seite der Gleichung (5) gibt die Abnahme der mit Dekalin bedeckten Zentren wieder. In der Zeiteinheit werden $s_d k_2$ mit Dekalin besetzte Zentren in solche übergeführt, die mit Naphthalin besetzt sind, und $\frac{s_d}{\tau_d}$ Dekalinmoleküle gehen in die Gasphase infolge von Wärmebewegung über; τ_d ist die Lebensdauer des Dekalinmoleküls auf dem Zentrum und $\frac{1}{\tau_d}$ die Verdampfungshäufigkeit.

Die Gleichung (6) bezieht sich auf Naphthalin und hat die gleiche Deutung wie Gleichung (5) mit dem Unterschied, dass jetzt $k_2 s_d$ als Zuwachs der Anzahl der mit Naphthalin besetzten Zentren auf der rechten Seite der Gleichung erscheint. Die Indices n bzw. d zeigen, dass die betreffenden Grössen sich auf Naphthalin bzw. Dekalin beziehen.

Es sind jetzt die Gleichungen (1) bis (6) gemeinsam in bezug auf H zu lösen.

Trägt man $s_d k_2$ in der Gleichung (6) in die linke Seite ein, und dividiert Gleichung (6) durch (5), drückt dann s_n durch s_d aus und setzt s_n in Gleichung (4) ein, in welcher man jetzt s' wegen seiner Kleinheit vernachlässigt (vgl. oben), $s' = 0$, so bekommt man:

$$s_d = \frac{\tau_d \beta_d p_d}{\tau_d \beta_d p_d + [k_2 \tau_d \tau_n \beta_d p_d + \tau_n \beta_n p_n + k_2 \tau_d \tau_n \beta_n p_n]} s \quad (7)$$

und in analoger Weise:

$$s_n = \frac{k_2 \tau_d \tau_n \beta_d p_d + \tau_n \beta_n p_n + k_2 \tau_d \tau_n \beta_n p_n}{\tau_d \beta_d p_d + [k_2 \tau_d \tau_n \beta_d p_d + \tau_n \beta_n p_n + k_2 \tau_d \tau_n \beta_n p_n]} s. \quad (8)$$

Die Ausdrücke (7) und (8) vereinfachen sich in unserem Falle beträchtlich, weil aus den Versuchen folgt, dass Dekalin viel stärker als Naphthalin adsorbiert wird. Das erste Glied im Nenner von (7) und (8) bezieht sich auf Dekalin. Der Klammerausdruck bezieht sich auf Naphthalin, wie man sich leicht überzeugt, da er auch den Zähler des s_n -Wertes darstellt. Aus obigen Gründen kann der Klammerausdruck im Vergleich mit dem ersten Gliede des Nenners vernachlässigt werden. Dann ist

$$s_d = \frac{\tau_d \beta_d p_d}{\tau_d \beta_d p_d} s$$

oder
und

$$s_d = s \quad (10)$$

$$s_n = \frac{k_2 \tau_d \tau_n \beta_d p_d + \tau_n \beta_n p_n + k_2 \tau_d \tau_n \beta_n p_n}{\tau_d \beta_d p_d} s$$

oder

$$s_n = \left[k_2 \tau_n + \left(k_2 \tau_n + \frac{\tau_n}{\tau_d} \right) \frac{p_n}{p_d} \right] s, \quad (11)$$

da die Molekulargewichte von Dekalin und Naphthalin wenig verschieden sind und daher

$$\beta_d \approx \beta_n.$$

In diesen Gleichungen wurde die Adsorption des Wasserstoffs nicht berücksichtigt. Sie ist aber so schwach, dass die sie wiedergebenden Glieder im Nenner neben den anderen verschwinden.

Nach der Auswertung der Grösse der mit Naphthalin bedeckten Oberfläche s kann man jetzt aus (11), (2) und (3) den Ausdruck für die Vergiftungsgeschwindigkeit finden:

$$-\frac{ds}{dt} = k_1 \left[k_2 \tau_n + \left(k_2 \tau_n + \frac{\tau_n}{\tau_d} \right) \frac{p_n}{p_d} \right] s. \quad (12)$$

Da die vergiftende Wirkung sich mit der Zeit anhäuft, so muss man Gleichung (12) integrieren:

$$C - \ln s = k_1 \int \left[k_2 \tau_n + \left(k_2 \tau_n + \frac{\tau_n}{\tau_d} \right) \frac{p_n}{p_d} \right] dt, \quad (13)$$

wo C eine Integrationskonstante bedeutet. Unter den Grössen, welche unter dem Integralzeichen stehen, sind k_2 , τ_n und τ_d von der Zeit t unabhängig; die Drucke p_n und p_d verändern sich nicht mit der Zeit im vorderen Teile des Rohres, wo die Anfangsstrecke der Katalysatorschicht liegt, weil beim Durchleiten von reinem Dekalin der Dampfdruck des Naphthalins nahe gleich Null ist, da die Naphthalindämpfe weiter fortgejagt werden; beim Durchleiten von Dekalin-Naphthalingemischen ist offenbar aus denselben Gründen p_n gleich dem Partialdruck des in die Röhre eintretenden Naphthalins. Wenn man deshalb bei den weiteren Ausführungen die Gleichung (13) mit als konstant angenommenen p_n und p_d integriert, so ist die Ableitung streng genau für die Anfangsstrecke der Katalysatorschicht. Als erste Näherung kann man sie für das ganze Rohr benutzen, da die Umsetzung langsam geht und nicht mehr als insgesamt 10% ausmacht (vgl. Tabelle 2).

Mit Berücksichtigung, dass im Anfange eines Versuchs sich noch kein Giftstoff gebildet hat und so die volle Oberfläche s_0 katalytisch wirkt:

$$\begin{aligned} t &= 0 \\ s &= s_0 \end{aligned}$$

ergibt die Integration in der Gleichung (13)

$$s = s_0 e^{-k_1 \left[k_2 \tau_n + \left(k_2 \tau_n + \frac{\tau_n}{\tau_d} \right) \frac{p_n}{p_d} \right] t}. \quad (14)$$

Dieses in (1) eingesetzt, ergibt endlich:

$$H = 5 k_2 s_0 e^{-\left[k_1 k_2 \tau_n + k_1 \left(k_2 \tau_n + \frac{\tau_n}{\tau_d} \right) \frac{p_n}{p_d} \right] t} \quad (15)$$

für die Menge des pro Zeiteinheit entwickelten Wasserstoffs. Gleichung (15) stellt aber nichts anderes dar als die experimentell verifizierte Gleichung des Abschn. 3:

$$H = H_0 e^{-at}, \quad (16)$$

deren Konstanten erweisen sich somit zu:

$$H_0 = 5 k_2 s_0 \quad (17)$$

$$a = k_1 k_2 \tau_n + k_1 \left(k_2 \tau_n + \frac{\tau_n}{\tau_d} \right) \frac{p_n}{p_d}. \quad (18)$$

Wie zu ersehen ist, bekommt man eine exponentielle Beziehung für Änderung der Dehydrierungsgeschwindigkeit mit der Zeit. Beim Durchleiten von reinem Dekalin ($p_n = 0$) erhält der Koeffizient a den Wert

$$a = k_1 k_2 \tau_n \quad (19)$$

und wächst mit der Zunahme des zugesetzten Naphthalins im durchströmenden Gas, während der Koeffizient H_0 sich unter denselben Bedingungen nicht ändert. Das entspricht der Erfahrung. Formel (15) verlangt auch eine Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck, was experimentell erfüllt ist (siehe Abschn. 9).

Entnimmt man der Tabelle 4 $a = 0.0095$ als Wert für reines Dekalin ($p_n = 0$) und $a = 0.0486$ für ein Dekalin-Naphthalingemisch von 13 % Naphthalingehalt $\left(\frac{p_n}{p_d} = \frac{13}{87} = 0.15 \right)$ — diese Daten sind als die voneinander am weitesten entfernten gewählt —, so bekommt man, indem man diese Werte in (18) und (19) einsetzt und durcheinander dividiert

$$\frac{k_1 k_2 \tau_n + \left(k_1 k_2 \tau_n + \frac{k_1 \tau_n}{\tau_d} \right) \cdot 0.15}{k_1 k_2 \tau_n} = \frac{0.0486}{0.0095}$$

oder

$$1 + \left(1 + \frac{1}{k_2 \tau_d}\right) \cdot 0.15 = 5.11,$$

woraus man leicht findet:

$$k_2 = 0.038 \cdot \frac{1}{\tau_d}.$$

Dieses Resultat sagt aus, dass — im Falle der untersuchten endothermen Reaktion — von 100 auf den aktiven Zentren adsorbierten Molekülen Dekalin nur 4 sich in Naphthalin umwandeln, während die anderen 96 sich in die Gasphase ohne Veränderung verflüchtigen (bei 270°).

Will man auch die Lebensdauer des Giftstoffs auf der Oberfläche in Rechnung setzen, so ist anstatt Gleichung (2) und (3) die Gleichung (20) zu schreiben:

$$-\frac{ds}{dt} = k_1 s_n - \frac{s_0 - s}{\sigma}, \quad (20)$$

wo σ die Lebensdauer des Giftstoffs auf dem Zentrum bedeutet. Gleichung (20) sagt aus, dass die Verminderung der vom Giftstoff freien Oberfläche (die gleich der Vergrößerung der mit Giftstoff besetzten ist) aus einer Differenz zweier Grössen zusammengesetzt ist: der Geschwindigkeit der Giftstoffbildung auf den Zentren minus der Geschwindigkeit der Verdampfung, welche letztere proportional der mit Giftstoff besetzten Oberfläche $s_0 - s$ ist.

Löst man Gleichung (1), (20), (4), (5) und (6) mit Einführung der oben erörterten Vereinfachungen auf, so bekommt man endlich

$$H = 5k_2 s_0 e^{-\left[k_1 k_2 \tau_n + k_1 \left(k_2 \tau_n + \frac{\tau_n}{\tau_d}\right) \frac{p_n}{p_d} + \frac{1}{\sigma}\right] t} + \frac{5k_2 s_0}{\sigma \left[k_1 k_2 \tau_n + k_1 \left(k_2 \tau_n + \frac{\tau_n}{\tau_d}\right) \frac{p_n}{p_d}\right] + 1} \left(1 - e^{-\left[k_1 k_2 \tau_n + k_1 \left(k_2 \tau_n + \frac{\tau_n}{\tau_d}\right) \frac{p_n}{p_d} + \frac{1}{\sigma}\right] t}\right). \quad (21)$$

Im Grenzfalle der im Vergleich mit anderen Grössen sehr grossen Lebensdauer des Giftstoffs auf dem aktiven Zentrum ($\sigma = \infty$) bleibt nur das erste Glied von (21), und Gleichung (21) geht in die oben abgeleitete experimentell bestätigte Gleichung (15) über. Es ist auffallend, dass in diesem Falle im Koeffizienten vor dem exponentieller Ausdruck in (15) keine Adsorptionsgrössen eintreten und damit er weist sich die oben berechnete Aktivierungsenergie als „wahre“ Aktivierungsenergie im Sinne HINSHELWOODS¹⁾.

¹⁾ Vgl. C. N. HINSHELWOOD, The Kinetics of Chemical Change etc. Oxford 1924

Ist dagegen σ sehr klein, so wird die pro Zeiteinheit entwickelte Wasserstoffmenge konstant:

$$H = 5 k_2 s_0. \quad (22)$$

Die oben angegebenen Formeln gestatten auch eine Entscheidung zwischen verschiedenen Erklärungsmöglichkeiten der Reinigung der Katalysatoroberfläche durch Wasserstoffbehandlung (Versuch Nr. 12 bis 15) zu machen.

Wäre nämlich diese Reinigung eine Folge einer einfachen Verdampfung von Molekülen der Giftsubstanz von der Oberfläche, indem der Wasserstoffstrom nur die Rolle spielte, dass er die verdampften Moleküle aus dem Rohr verjagte, so könnte man mit Formel (20) rechnen, in der das erste Glied auf der rechten Seite gleich Null gesetzt werden müsste:

$$-\frac{ds}{dt} = -\frac{s_0 - s}{\sigma}. \quad (23)$$

Nach Integration unter der Berücksichtigung, dass beim Anfang der Wasserstoffdurchleitung ($t=0$) nach den Versuchsbedingungen die Hälfte der Oberfläche frei blieb (vgl. Abschn. 5), $s = \frac{s_0}{2}$, ergibt sich

$$s = s_0 \left(1 - \frac{e^{-\frac{t}{\sigma}}}{2} \right), \quad (24)$$

wo t die Dauer der Behandlung mit Wasserstoff bedeutet. Setzt man (24) in (1) unter Berücksichtigung von (10) ein, so ist:

$$H_0 = 5 k_2 s_0 \left(1 - \frac{e^{-\frac{t}{\sigma}}}{2} \right). \quad (25)$$

Es wurden die Daten der Versuche Nr. 12 bis 15 (Tabelle 3) mit $\sigma = 57$ Minuten und dem Grenzwert $5 k_2 s_0 = 63$ berechnet. Die Berechnung ist befriedigend:

$t =$	0	4	20	30	50
H_0 ber. =	32	42	58	61	63
H_0 beob. =	32	44	56	63	63

Somit verläuft die Reinigung der Oberfläche durch Wasserstoff als Reaktion erster Ordnung. Aber wenn die wahre Verdampfungs- geschwindigkeit wirklich den Wert $\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{57} \text{ Min.}^{-1}$ hätte, so wäre dieser Wert beim Einsetzen in Gleichung (21) mit der Erfahrung nicht ver-

träglich, da Gleichung (21) für 270° C mit dem so gefundenen σ und a lautete:

$$H = 5k_2s_0 \left[\frac{1}{a\sigma} + \left(1 - \frac{1}{a\sigma} \right) e^{-at} \right] = H_0 [0.7 + 0.3 e^{-at}] \quad (26)$$

und dieses würde besagen, dass $\frac{1}{\sigma}$ zu gross bzw. σ zu klein ist, und

dass man daher das Glied $\frac{1}{a\sigma}$ nicht vernachlässigen kann, wie dies oben gemacht wurde. Gleichung (26) verlangt das Eintreten einer konstanten Dehydrierungsgeschwindigkeit bei genügend grosser Zeit des Versuchs ($t = \infty$, $H = 0.7 H_0$). Experimentell ist dieses aber keineswegs der Fall, da erstens die H -Werte, nach Formel (16) berechnet am Ende eines jeden Versuchs keine Erhöhung zeigen, zweitens in einigen Versuchen (Nr. 17, 18 und 19) der H -Wert 0 bereits nahezu erreicht war und drittens, wie in der Einleitung erörtert, die Dehydrierung nach einer grossen Zeitdauer ausbleibt.

Aus diesen Gründen ist eine andere Erklärung der Reinigung des Os-Katalysators durch Wasserstoff zu bevorzugen. Die Konstante $\frac{1}{57} \text{ Min.}^{-1}$ kann keine Konstante der Verdampfungsgeschwindigkeit sein, sondern nur eine Konstante einer schneller verlaufenden chemischen Reaktion, und zwar der Hydrierung des Kondensationsprodukts, somit erweist sich Wasserstoff nicht als ein indifferentes Verdünnungsmittel, sondern als chemisch wirksam. Wenn der Giftstoff Dinaphthyl oder dergleichen wäre, so könnte dessen Hydrierung bis Naphthalin zur Reinigung der Oberfläche führen. Diese Erklärung wird auch durch Versuche von PEASE und PURDUM¹⁾ plausibel gemacht, da sie fanden, dass beim Hinzulassen von Benzoldämpfen zum Kupferkatalysator in einer Stickstoffatmosphäre sich Diphenyl bildete, in Gegenwart von Wasserstoff dagegen nicht. Da bei der Dehydrierung von Dekalin am Osmium nur wenig Wasserstoff gebildet wird (vgl. Tabelle 2), so ist dessen Konzentration nicht hinreichend, um zu einer Hydrierung des Giftstoffs zu führen.

8. Sprunghafte Änderung der Katalysatoreigenschaften.

Somit wären die Erscheinungen bei der Dehydrierungskatalyse des Dekahydronaphthalins in Gegenwart von Osmium auf Grund der in der Lehre über die heterogene Katalyse üblichen Vorstellungen

¹⁾ PEASE und PURDUM, J. Am. chem. Soc. 47, 1435. 1925.

beschrieben. Aber es zeigte sich aus weiteren Untersuchungen eine interessante und unerwartete Tatsache. Um diese klarer auszudrücken, vergleichen wir die Versuche, welche im ersten Teil dieser Arbeit unter ein und denselben Bedingungen durchgeführt wurden, untereinander, und zwar die Reaktionsgeschwindigkeiten bei 270°C . Es liegen vier Versuche vor (Nr. 10, 14, 15 und 16, siehe Tabellen 1, 3 und 4). Die Reaktionsgeschwindigkeiten zeigen sich als genügend reproduzierbar für die Bedingungen einer heterogenen Katalyse; die Schwankungen liegen in Grenzen von weniger als 10 %.

Als ich aber dieselben Versuche nach der Versuchsserie Nr. 16 bis 19 wiederholte, da fand ich praktisch keine Vergiftung mehr (vgl. Gleichung (22)) und die entwickelten Wasserstoffmengen erwiesen sich grösser. Der Katalysator hatte sich nach längerem Arbeiten mit ihm sprunghaft verbessert. Dieses ist aus Tabelle 7 zu ersehen.

Tabelle 7.

Versuch Nr. 21¹⁾. Temp. 270°C . Präparat von Dekalin und andere.

Versuchsbedingungen dieselben wie in Versuch Nr. 10, 14, 15, 16.

t	$V\text{ cm}^3$	H
0	8	—
5	104	96
10	210	106
15	312	102
20	410	98
25	505	95
30	606	101
35	704	91

Mittel 100

Der Katalysator wurde nachher auf 10 Tage in einer Wasserstoffatmosphäre gelassen, um zu sehen, ob irgendwelche Veränderungen stattfinden würden und danach wurden dieselben Versuche wiederholt. Wie aus der Tabelle 7 zu ersehen ist, veränderte sich der Anfangswert H_0 nicht (Versuch Nr. 22), aber eine Vergiftung war im Laufe des Versuchs sicher festzustellen, obwohl sie viel geringer war als in früheren Versuchen.

¹⁾ Versuch Nr. 20 musste nach 10 Minuten abgebrochen werden (infolge einer eingetretenen Temperaturinkonstanz), deshalb ist die Messreihe zu kurz, dennoch dem Versuch Nr. 21 nahestehend: H in dem ersten 5-Minuten-Intervall = 94, im zweiten 5-Minuten-Intervall = 94.

Es wurden nachher ähnliche Versuche bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt unter genau denselben Versuchsbedingungen wie die Versuche Nr. 6 bis 10 (Tabelle 1).

Tabelle 8.

Versuch Nr. 22. Temp. 270° C.
 $\alpha \cdot 0.4343 = 0.0030$.

t	$V \text{ cm}^3$	H	H_0
0	0		
5	79	79	(81)
10	178	99	104
15	276	98	107
20	362	86	97
25	448	86	101
30	528	80	97
35	614	86	108
40	691	77	100
45	769	78	105
50	844	75	105
Mittel 103			

Versuch Nr. 23. Temp. 240° C.
 $\alpha \cdot 0.4343 = 0.0030$.

t	$V \text{ cm}^3$	H	H_0
0	0		
5	37	37	37
10	68	31	33
15	101	33	36
20	135	35	40
25	166	30	35
30	198	32	39
35	230	32	40
40	259	29	38
45	283	24	32
50	313	30	42
55	339	26	37
60	368	29	43

Mittel 38

Versuch Nr. 24. Temp. 254° C.
 $\alpha \cdot 0.4343 = 0.0030$.

t	$V \text{ cm}^3$	H	H_0
0	0		
5	73	73	(74)
10	134	61	(64)
15	183	49	55
20	231	48	54
25	281	50	58
30	327	46	56
35	369	42	52
40	414	44	57
45	453	41	55
50	496	42	59
55	534	38	55
60	573	39	58

Mittel 56

Versuch Nr. 25. Temp. 270° C.
 $\alpha \cdot 0.4343 = 0.0043$.

t	$V \text{ cm}^3$	H	H_0
0	0		
5	93	93	(96)
10	178	85	91
15	257	79	90
20	327	70	83
25	388	61	76
30	452	64	84
35	513	61	84
40	571	58	84
45	624	53	81
50	679	55	88
55	731	48	81
60	781	50	89

Mittel 85

Der Unterschied von den Versuchen Nr. 6 bis 10 (Tabelle 1) fällt in die Augen. Versuch Nr. 25 zeigte, dass der Katalysator im Laufe dieser Versuchsserie langsam irreversible Ermüdung oder Vergiftung um 15% erlitten hat. Nimmt man an, dass bei niedrigeren Temperaturen diese irreversible Vergiftung viel langsamer geht als bei 270° C, und dass man die Ergebnisse der Versuche Nr. 23 und 24

ohne weiteres nehmen darf, und nimmt als H_0 -Wert bei 270°C das Mittel aus den H_0 -Werten der Versuche Nr. 22 und 25, so kann man die Grösse der Aktivierungsenergie Q abschätzen. Es ergibt sich $Q = 16500\text{ cal/Mol}$ und $K = 1.43 \cdot 10^7$:

Tabelle 9.

Nummer des Versuchs	Temperatur in Grad C	Prozent H_2 gef.	Prozent H_2 ber.
23	240	1.32	1.31
24	254	1.95	2.01
$\frac{22 + 25}{2}$	270	3.21	3.21

Dieser Q -Wert erweist sich viel höher als der aus den Versuchen der Tabelle 2 gefundene Wert. Jetzt ist er nahezu ebenso gross wie der Palladiumwert für die Dehydrierung, nämlich 16250 für Piperidin und 15300 für Cyclohexan.

Was die Deutung der in dieser Arbeit beobachteten sprunghaften Änderung der katalytischen Fähigkeit des Osmiums betrifft, so ist sie keineswegs neben die wohlbekannte Tatsache von allmählicher Steigerung der Katalysatoraktivität (z. B. bei der Verbrennung von Ammoniak auf Platin usw.) zu stellen, weil es sich beim Osmium um einen deutlichen Sprung von zwei angenähert konstant bleibenden Aktivitäten handelt.

Vielmehr hat dieser Sprung eine Analogie in den Erscheinungen, welche die katalytische Zersetzung von Ammoniak an Quarz begleiten, wie es von HINSHELWOOD und BURK¹⁾ gefunden worden ist. Als diese Autoren die Versuche von BODENSTEIN und KRANENDIECK²⁾ wiederholten, fanden sie, dass Wasserstoff eine störende Wirkung ausübte, was in der Untersuchung von BODENSTEIN und KRANENDIECK nicht der Fall gewesen war. In dieser Arbeit haben HINSHELWOOD und BURK für die Erklärung solch eines verschiedenen Verhaltens von chemisch gleichen Katalysatoren die Idee der „multiple adsorption“ ausgesprochen. Diese Idee wurde später von BURK erweitert³⁾ und steht in engem Zusammenhange mit der von mir entwickelten Multipletthypothese⁴⁾. Im Falle der Veränderung der

¹⁾ HINSHELWOOD und BURK, J. chem. Soc. London **127**, 1105. 1925. ²⁾ BODENSTEIN und KRANENDIECK, Z. physikal. Ch. **110**, 99. 1922. ³⁾ Siehe z. B. BURK, VIth Report of the Comm. of Contact Catalysis (J. physical Chem. **32**, 1601. 1928).

⁴⁾ BALANDIN, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 289. 1929. (B) **3**, 167. 1929.

Osmiumkatalyse hat man leider zu wenig experimentelle Anhaltspunkte, um eine genaue Angabe über den Mechanismus dieser Veränderung geben zu können. Nach der Multipletttheorie besteht ein katalytisch wirksames Zentrum (Multiplett) prinzipiell aus mehreren Atomen Katalysatorsubstanz. Ganz allgemein könnte man deshalb annehmen, dass die beobachtete Veränderung mit einer Umgruppierung oder Verschiebung der Metallatome im katalytischen Zentrum (Multiplett) verknüpft sei, durch welche die Bildung bzw. Adsorption des vergiftenden Stoffes abnimmt, und somit die Dehydrierungskatalyse des Dekalins begünstigt wäre.

9. Abhängigkeit vom Druck.

Zum Schluss sei noch über einige Versuche berichtet, welche die Druckabhängigkeit der von mir untersuchten Reaktion betreffen. Der ganze Apparat blieb derselbe (die Korkstopfen in den Verbindungsstellen wurden zur grösseren Sicherheit oberhalb des Kollodiums noch mit Siegelack druckdicht¹⁾ gemacht), nur der Gasrezipient wurde gewechselt. Er war so aufgebaut, dass die dort befindliche Gasmenge und folglich auch der ganze innere Raum des Apparats unter konstantem vermindertem Druck sich befand, welcher mittels eines mit dem Inneren verbundenen Manometers gemessen wurde. Versuch Nr. 28 ist unmittelbar nach den Versuchen der Tabelle 8 durchgeführt worden, so dass inzwischen der Katalysator nicht aus der im Rohr herrschenden Wasserstoffatmosphäre herausgenommen wor-

Tabelle 10. Temperatur 240° C; Durchleitungsgeschwindigkeit von Dekalin 4.0 cm³ (flüssig) in 20 Minuten.

Zeit in Minuten	Versuch Nr. 26. Druck 120 mm Hg	Versuch Nr. 23. Druck 742 mm Hg
	Reaktionsgeschwindigkeit cm ³ H ₂ (N. T. P.) in 5 Minuten	
5	36	31
10	25	33
15	35	35
20	36	30
25	36	32
30		
	Mittel 33	32

¹⁾ Selbstverständlich wurde die Gasdichtigkeit in diesen sowie in allen anderen Versuchen vor und nach jedem Versuch geprüft.

den war. Somit kann der Versuch unmittelbar mit den letzten Versuchen verglichen werden, da die Versuchsbedingungen — vom Druck abgesehen — dieselben waren.

Wie zu ersehen ist, bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb der Messfehler dieselbe, obwohl der Druck im Versuch Nr. 23 um mehr als das Sechsfache gesteigert wurde als im Versuch Nr. 26. Dieses Ergebnis besagt, dass die Reaktion sich in der adsorbierten Schicht abspielt, und dass praktisch alle aktiven Zentren von den adsorbierten Stoffen bedeckt sind. Es wurden ausserdem noch einige andere Versuche mit anderen Katalysatormengen Osmium ausgeführt, die dieses Resultat bestätigten.

10. Zusammenfassung.

Die katalytische Dehydrierung von Dekahydronaphthalin in Gegenwart von Osmium ist eine Reaktion nullter Ordnung in bezug auf Dekahydronaphthalin. Die Reaktionsprodukte, Naphthalin und Wasserstoff, als solche üben unter den Versuchsbedingungen der Arbeit keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Infolge der Bildung von Produkten des weiteren katalytischen Zerfalls des Naphthalins wird der Katalysator allmählich vergiftet. Die katalytische Wirksamkeit kann durch Wasserstoffbehandlung wieder regeneriert werden. Die Berechnung der ausgeführten Messungen ergibt, dass bei 270°C die Dehydrierungsgeschwindigkeit etwa 4 % von der Verdampfungsgeschwindigkeit des Dekahydronaphthalins von der katalytisch aktiven Osmiumoberfläche beträgt; die Aktivierungsenergie der Dehydrierung ergibt sich zu $Q = 10\,000$ cal pro Mol; Osmium steht in dieser Hinsicht dem Nickel nahe, dessen $Q = 9990$ cal/Mol ist.

Es wurde nach langem Arbeiten mit dem Katalysator eine sprunghafte Veränderung (Erhöhung) seiner Aktivität beobachtet, die mit einer Verminderung der Vergiftung verknüpft ist. Die Aktivierungsenergie ist nunmehr grösser, und zwar etwa $Q = 16\,500$ cal/Mol. Sie ist von der gleichen Grösse wie die des Palladiums $Q = 16\,250$ bis $15\,200$ cal/Mol. Es wird in der Arbeit versucht, diese sprunghafte Veränderung durch eine Umgruppierung der Metallatome in den katalytisch aktiven Zentren (Multipletts) zu erklären.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung erweitert, führen zu dem Schluss, dass das Ausbleiben der Dehydrierungskatalyse in Gegenwart von Osmium bei anderen sechsgliedrigen Ringsystemen durch eine

noch schnellere Bildung von hemmenden Substanzen als im Falle des Dekahydronaphthalins seine Erklärung findet.

Somit erweist sich Osmium, welches (wie ZELINSKY und TUROWA-POLLAK gezeigt haben) sehr energisch die Hydrierung von organischen Molekülen bei niedrigen Temperaturen ausführt, als zu energisch bei höheren Temperaturen und gibt als Reaktionsprodukte solche Stoffe, welche die Dehydrierung hemmen.

Diese Untersuchung ist auf Anregung von Herrn Prof. Dr. N. D. ZELINSKY ausgeführt. Der experimentelle Teil wurde im Laboratorium für Organische Chemie der I. Universität zu Moskau gemacht. Auch an dieser Stelle möchte ich meinem hochverehrten Lehrer für seine Anregung und seine Unterstützung meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Über den Platzwechselmechanismus in festen Körpern.

Die Diffusion von Gold in Silber¹⁾.

Von

W. Jost.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 5. 30.)

Es wird die Diffusionsgeschwindigkeit von Gold in Silber gemessen in Abhängigkeit von Temperatur und Schichtdicke. Über ein Bereich von 700° C ist die Diffusionskonstante darstellbar durch eine einfache Exponentialfunktion. Von der Schichtdicke ist die Diffusionsgeschwindigkeit unabhängig, die Diffusion gehorcht also dem Fickschen Gesetz. Dieses Resultat wäre unvereinbar mit einem Mechanismus des Platzwechsels, bei dem Grenzflächen oder sonstige ausgezeichnete Stellen eine Rolle spielen. Man hat daher anzunehmen, dass der Platzwechsel im Gitter stattfindet.

Die Problemstellung.

Da eine theoretische Behandlung des Platzwechsels von Kristallbausteinen auf erhebliche Schwierigkeiten führt²⁾, wurde der Versuch gemacht, einen Platzwechsel im Gitter ganz zu leugnen oder wenigstens als unwesentlich zu behandeln, und die Erscheinungen der Diffusion und der elektrolytischen Leitfähigkeit fester Körper auf andere Weise zu deuten. Es wurde nämlich angenommen³⁾, dass für die fraglichen Erscheinungen ausgezeichnete Bausteine des Realkristalls, sogenannte „Lockerbausteine“, die an Flächen, Ecken oder Kanten ungestörter Gitterbereiche anzunehmen seien, eine entscheidende Rolle spielten. Die Schwierigkeiten dieser Vorstellung habe ich vor kurzem aufgezeigt⁴⁾.

Unabhängig von speziellen theoretischen Vorstellungen ist es von Interesse, Versuchsmaterial beizubringen, das eine eindeutige Entscheidung darüber zulässt, ob der Platzwechsel in festen Körpern ein Gittereffekt ist, oder ob er von Grenzflächen und dergleichen merklich beeinflusst wird.

¹⁾ Über die Versuche wurde vorgetragen in der Sitzung des Bezirksvereins Hannover des Vereins Deutscher Chemiker am 10. Dezember 1929. Siehe auch Z. angew. Ch. **43**, 95. 1930. ²⁾ Als Versuche einer theoretischen Behandlung sind zu erwähnen: J. FRENKEL, Z. Physik **35**, 652. 1926. W. BRAUNBEK, Z. Physik **44**, 684. 1927. ³⁾ Z. B. von A. SMEKAL. ⁴⁾ W. JOST, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 88, 210. 1929. (B) **7**, 234. 1930.

Unter Benutzung der elektrolytischen Leitfähigkeit haben O. BLÜH und Verfasser¹⁾ Versuche ausgeführt, aus denen folgt, dass bei α -AgJ die Grenzflächen keine Rolle spielen, dass die elektrolytische Leitfähigkeit ein Gittereffekt ist. Ihre Überlegungen bleiben auch noch bestehen, wenn man versucht, die „Lockerionen“ mit Kantenionen oder dergleichen zu identifizieren²⁾.

Zu einer allgemein anwendbaren Methode zur Klärung der obigen Frage führt uns eine etwas eingehendere Diskussion des Diffusionsvorgangs. Praktisch führt man Diffusionsmessungen nicht etwa so aus, dass man einen Diffusionsstrom beobachtet, der ja ebensogut von wenigen schnellen wie von vielen langsamen Teilchen aufrecht erhalten werden kann; sondern man verfolgt die Homogenisierung eines passenden Systems. Meist verfährt man so, dass sich über einer Schicht mit der diffundierenden Substanz (der Lösung, bei festen Körpern eines Mischkristalls) eine dreimal so hohe Schicht befindet, in die die Substanz hineindiffundieren soll (also des Lösungsmittels oder der reinen festen Substanz). Nach dem Versuch trennt man das System in vier gleich hohe Schichten und ermittelt aus den Konzentrationen in den einzelnen Schichten die Diffusionskonstante.

Die Integration der Diffusionsgleichung für diesen Fall hat STEFAN³⁾ durchgeführt; aus der mittleren Konzentration jeder einzelnen Schicht lässt sich die Diffusionskonstante D berechnen [in Fig. 1a ist die Konzentrationsverteilung in dem System zu Versuchsbeginn und nach Verlauf einer gewissen Zeit t eingezeichnet⁴⁾]. Die Übereinstimmung der aus den einzelnen Schichten gewonnenen D -Werte zeigt, ob man eine STEFANSche Konzentrationsverteilung hat, ob also die Diffusion dem FICKschen Gesetz gehorcht.

Nun übersieht man sofort, dass es für diesen Vorgang nicht mehr gleichgültig ist, ob man viele langsam oder wenige schnell diffundierende Teilchen hat.

¹⁾ O. BLÜH und W. JOST, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 270. 1928. ²⁾ W. JOST, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 88. 1929. (B) **7**, 234. 1930. ³⁾ A. STEFAN, Ber. Wien. Akad. **79**, 161. 1879. ⁴⁾ Streng genommen hätte man bei Diffusion in Mischkristallen mit systematischen Abweichungen von der STEFANSchen Verteilung zu rechnen, da ja die Diffusionskonstante innerhalb des Systems nicht völlig konstant zu sein braucht; die Abweichungen können aber auf Grund des vorliegenden Versuchsmaterials nur sehr klein sein. Betreffs der Deutung scheinbar abweichender Beobachtungen von TUBANDT und REINHOLD (Z. physikal. Ch. (A) **140**, 291. 1929) siehe W. JOST (Z. physikal. Ch. (B) **6**, 88. 1929).

Denn wenn nur ein sehr geringer Bruchteil von ein für allemal ausgezeichneten Teilchen diffundiert, kann man niemals eine merkliche Homogenisierung erreichen. Die wenigen schnellen Teilchen werden bald gleichmässig über das ganze System verteilt sein, entstehen sich aber dem analytischen Nachweis.

Könnte man die Konzentrationsverteilung dieser wenigen Teilchen bestimmen (siehe auch Fig. 1b, 1c und 1d), so würde man daraus erstens eine Diffusionskonstante ermitteln, die viel kleiner ist, als es der mittleren Teilchenbeweglichkeit entspricht. Zweitens hätte man keine STEFANSche Konzentrationsverteilung, die Diffusionskonstante würde stark ansteigen, wenn man die aus der zweiten, dritten und vierten Schicht erhaltenen Werte vergleicht.

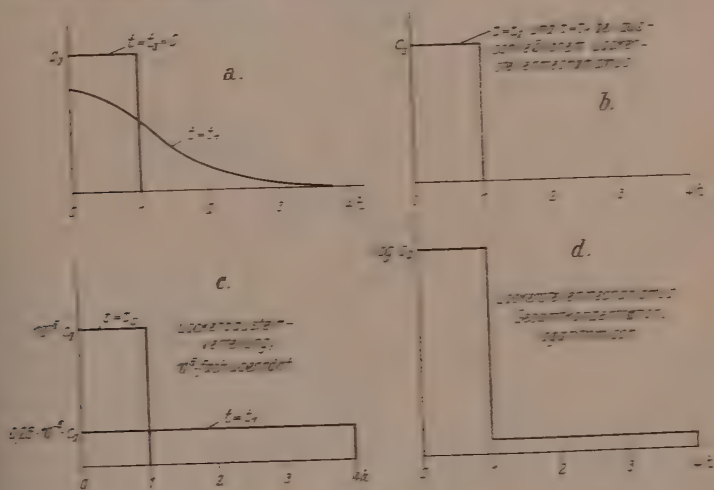


Fig. 1.

Um eine merkliche Homogenisierung mit STEFANScher Konzentrationsverteilung zu erreichen, muss man verlangen, dass alle Teilchen beweglich sind, wobei es zunächst noch offen bleibt, ob alle Teilchen gleich schnell beweglich sein müssen.

Denkt man — lediglich zur Veranschaulichung — an folgendes Modell eines Realkristalls (siehe Fig. 2), wobei die Geraden die Lockerstellen, die Quadrate die ungestörten Gitterbereiche im Schnitt repräsentieren sollen, so wird man eine STEFANSche Verteilung dann noch erhalten können, wenn der Konzentrationsausgleich über grosse Strecken praktisch nur auf Lockerstellen erfolgt, gleichzeitig aber

auch noch ein Ausgleich aus dem Innern der Blöcke an die Grenzflächen statthat. Bedingung ist nur, das der Austausch aus dem Innern an die Grenzflächen schnell erfolgt gegenüber dem Austausch über makroskopische Strecken.

In diesem Falle nämlich wird sich überall in einem Querschnitt senkrecht zur Diffusionsrichtung praktisch die gleiche Konzentration einstellen; an Stellen höherer Konzentration diffundieren die Teilchen aus dem Innern der Blöcke an die Grenzflächen, werden auf Grenzflächen ein bestimmtes Stück weiter transportiert, bis sie an einer

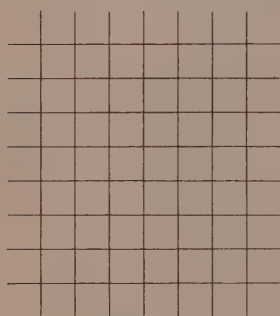


Fig. 2.

Stelle geringerer Konzentration wieder in einen Block hineindiffundieren. Der makroskopische Effekt ist derselbe, als wenn man eine gleichmässige Diffusion aller Teilchen hätte.

Da für die zu einem Konzentrationsausgleich notwendigen Zeiten die Quadrate der Strecken massgebend sind, über die der Konzentrationsausgleich erfolgt, so kann der Bedingung schnellen Konzentrationsausgleichs in die Blöcke auch dann noch genügt werden, wenn die Teilchenbeweglichkeit in den Blöcken sehr viel kleiner

ist (das 10^{-8} - bis 10^{-12} fache) als an den Grenzflächen, sofern nur die Blöcke sehr klein gegen die makroskopischen Dimensionen des Diffusionssystems sind.

Damit ergibt sich aber nun sofort die Problemstellung: Verfolgt man die Homogenisierung eines Systems bei abnehmender Schichtdicke, so müsste man ein Fallen der Diffusionsgeschwindigkeit beobachten und gleichzeitig Abweichungen von der STEFANSchen Verteilung. Bei Schichtdicken von der Grössenordnung der Blöcke würde man nur noch die Homogenisierungsgeschwindigkeit in den Blöcken messen, und die müsste 2 bis 6 Zehnerpotenzen kleiner sein, als es der mittleren Beweglichkeit, bezogen auf alle Teilchen, entspricht (siehe unten).

Da es experimentell sehr leicht möglich ist, Schichten der Dicke ungestörter Gitterbereiche herzustellen, deren Grössenordnung ja keineswegs unter 10^{-6} cm liegen kann, so muss man einen sehr grossen Effekt erwarten, sofern es gelingt, die Diffusion in Richtung der Schichtnormalen zu verfolgen.

Ehe ich auf die Versuchsmethode eingehe, muss ich noch kurz die Abschätzung der Grössenordnung der zu erwartenden Effekte nachholen.

Lässt sich die Temperaturabhängigkeit der mittleren Teilchenbeweglichkeit¹⁾ in einer festen Substanz (gemessen an der elektrophysikalischen Leitfähigkeit oder der Diffusion) durch eine einfache Exponentialfunktion darstellen:

$$u = A \cdot e^{-\frac{B}{RT}},$$

so wäre im Sinne SMEKALS nur eine Teilchenart in einer einzigen Bindungsart beweglich. Wir wollen für diese Betrachtungen annehmen, es wären dies „Lockerteilchen“. Da nach SMEKAL der Temperaturkoeffizient der „Gitterteilchen“wanderung erheblich grösser ist als der für „Lockerteilchen“ (im allgemeinen $B_{\text{Gitter}} \cong \sim 2 B_{\text{locker}}$), so muss sich ein Anteil der Gitterteilchen an der Wanderung in der Temperaturabhängigkeit bemerkbar machen²⁾. Ist die mittlere Beweglichkeit eines „Gitterteilchens“ das 10^{-8} fache derjenigen eines „Lockerteilchens“, so ist der Gesamtanteil der Gitterteilchen an der mittleren beobachteten Beweglichkeit das 10^{-2} fache, also 1%; denn die „Gitterteilchen“ sollen nach SMEKAL etwa 10^6 mal zahlreicher sein als die „Lockerteilchen“. Kann man also aus hinreichend genauen Beobachtungen in einem Temperaturintervall schliessen, dass bei einer bestimmten Temperatur der Gesamtanteil der „Gitterteilchen“ an der Gesamtbeweglichkeit kleiner als 10^{-2} ist, so muss die mittlere Beweglichkeit des einzelnen „Gitterteilchens“ kleiner als das 10^{-8} fache der der „Lockerteilchen“ sein.

Andererseits muss, wenn an makroskopischen Systemen Diffusionsversuche mit STEFANScher Konzentrationsverteilung vorliegen, die Beweglichkeit eines „Gitterteilchens“ grösser sein als das 10^{-12} fache der der „Lockerteilchen“, weil sonst die Bedingung schnellen Konzentrationsaustauschs in die Blöcke nicht mehr erfüllt ist³⁾.

¹⁾ Ich rede hier kurz von Beweglichkeit oder besser mittlerer Beweglichkeit, um die Erscheinungen der elektrolytischen Leitfähigkeit und der Diffusion zusammenzufassen, ohne damit etwas über den Mechanismus aussagen zu wollen. Es bleibt hier durchaus offen, ob die beobachtete Temperaturabhängigkeit etwa dadurch zustande kommt, dass die wahre Beweglichkeit des Einzelteilchens konstant ist und mit der Temperatur sich nur die Zahl der beweglichen Teilchen ändert.
²⁾ Tatsächlich wurde zunächst umgekehrt aus der beobachteten Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit auf einen Anteil von „Gitterteilchen“ an der Wanderung geschlossen. ³⁾ W. JOST, Z. physikal. Ch. (B) 6, 88. 1929. (B) 7, 234. 1930. Bei $\alpha\text{-AgJ}$ lässt sich auf Grund dieser Überlegungen bereits aus den Beobachtungen bei der Diffusion in makroskopischen Schichten ein Lockerstellenmechanismus ausschliessen.

Unter den obigen Voraussetzungen kann man also die Beweglichkeit eines Gitterteilchens in den Grenzen 10^{-8} bis 10^{-12} derjenigen der „Lockerteilchen“ einschliessen.

Bei dem System *Au—Ag*, das ich für meine Untersuchung gewählt habe, lässt sich über das von BRAUNE¹⁾ gemessene Temperaturintervall von 1040° bis 1189° abs. die Diffusion gut durch eine einfache Exponentialformel darstellen, nämlich

$$D = 9.6 \cdot e^{-\frac{133702}{T}}$$

(siehe auch Tabelle 2 und Fig. 3).

Um die Genauigkeit sicher nicht zu überschätzen, wollen wir annehmen, bei der niedersten Temperatur von 1040° abs. hätte ein Gitterwanderungsanteil von 20 % eben noch übersehen werden können; dann betrüge bei dieser Temperatur die „Gitterteilchen“beweglichkeit das $2 \cdot 10^{-7}$ fache der der „Lockerteilchen“. Die Beweglichkeit der Gitterteilchen müsste mit der Temperatur etwa variieren wie

$$e^{-\frac{2 B_{\text{Locker}}}{RT}}$$

die Beweglichkeit der Gitterteilchen, gemessen an der der Lockerteilchen, änderte sich mit der Temperatur also näherungsweise wie

$$e^{-\frac{B_{\text{Locker}}}{RT}}$$

Also würde bei 218°C , der niedrigsten Temperatur, bis zu der sich meine im folgenden zu behandelnden Versuche erstrecken, die mittlere Beweglichkeit eines Gitterteilchens nur noch etwa das 10^{-13} -fache derjenigen eines Lockerteilchens betragen. Das müsste sogar schon in einer Verzögerung der Homogenisierung makroskopischer Schichten der Dicke $\sim 1 \text{ cm}$ zum Ausdruck kommen, was aber experimentell nicht direkt beobachtbar wäre, da zu solchen Versuchen eine Versuchsdauer von etwa 10^8 Jahren notwendig wäre.

Die mittlere Gesamtbeweglichkeit der Gitterteilchen betrüge da 10^{-7} fache der der Lockerteilchen. Um sieben Zehnerpotenzen müsst also die Homogenisierungsgeschwindigkeit dünnster Schichten bei 218°C langsamer sein gegenüber der für makroskopische Schichten berechneten. Die zu erwartenden Effekte sind also extrem gross.

¹⁾ H. BRAUNE, Z. physikal. Ch. **110**, 147. 1924. ²⁾ Der Zahlenwert d Faktors vor der e -Potenz ist von der Grössenordnung, wie sie nach SMEKAL für Lockerteilchenwanderung vorliegt.

Die Versuche.

Zur weiteren Prüfung habe ich Versuche an dem System $Ag-Au$ ausgeführt. Hierfür wurde folgende einfache Methode benutzt: Gold-Silberlegierungen werden von $(NH_4)_2S$ nur bis zu einem bestimmten Mindestgehalt von Au geschwärzt. Diese Eigenschaft hatten bereits FRAENKEL und HOUBEN¹⁾ bei der Messung der Diffusion im festen Zustand benutzt, indem sie auf einer Schlifffläche die Verschiebung der Grenze, bis zu der Schwärzung mit Schwefelammon auftrat, verfolgten. Ich wandte diese Methode folgendermassen an: Eine Goldfolie von etwa 0.3 mm Dicke wurde elektrolytisch versilbert (wobei die Dicke der Silberschicht aus Stromdurchgang und aus Gewichtszunahme bekannt war) und dann auf die Versuchstemperatur gebracht. War die Diffusion so weit fortgeschritten, dass der Goldgehalt in der Oberfläche ~ 6 Molproz. betrug²⁾, so trat bei Einwirkung von $(NH_4)_2S$ innerhalb 5 Minuten keine merkliche Schwärzung ein. Während der Erhitzung wurden von Zeit zu Zeit Proben der Folie abgeschnitten und mit Schwefelammon behandelt; so liess sich der Endpunkt hinreichend genau bestimmen.

Was die Genauigkeit der Methode anbelangt, so ist zunächst zu bemerken, dass die Unsicherheit im Wert für die Resistenzgrenze, die bei einem Gehalt von 6 Molproz. Au angenommen wurde, nur einen systematischen Fehler verursacht, von dem alle Versuche in gleicher Weise betroffen werden, und der daher für die vorliegende Arbeit ohne Belang ist. Dass er zudem nur klein sein kann, ersieht man aus dem Vergleich mit den Messungen BRAUNES³⁾ (siehe Fig. 3), die sehr genau sind.

Dagegen ist der Endpunkt des Einzelversuchs natürlich nicht absolut scharf, auch war er nicht bei allen Versuchen gleich deutlich. Dadurch sind zufällige Fehler bedingt, die im ungünstigen Falle 50 % erreichen können. Meistens liess sich der Endpunkt jedoch viel genauer bestimmen. Ein Fehler von 50 % ist aber klein zu nennen in Anbetracht der Tatsache, dass die Diffusionskonstante in dem gesamten, von BRAUNES und des Verfassers Messungen erfassten Temperaturgebiet um fast 8 Zehnerpotenzen variiert, und dass der ge-

¹⁾ W. FRAENKEL und H. HOUBEN, Z. anorg. Ch. **116**, 1. 1921. ²⁾ Das ist der Wert der Resistenzgrenze für Ätzung mit Schwefelammon, den FRAENKEL und HOUBEN angeben und den ich durch Kontrollversuche bestätigte. Es wurden dieselben Kautelen beobachtet wie von FRAENKEL und HOUBEN. ³⁾ H. BRAUNE, Z. physikal. Ch. **110**, 147. 1924.

suchte Effekt einer Abweichung um 7 Zehnerpotenzen entspricht. Die Ablösearbeit lässt sich natürlich auch recht genau bestimmen, da in sie nur der Fehler des Logarithmus eingeht.

Die Grundlagen der Berechnung sind bereits bei STEFAN¹⁾ enthalten; für unsere Verhältnisse erhält man als Endresultat die einfache Formel

$$D = \frac{d^2}{7.08 t},$$

wo d die Dicke der Silberschicht, t die Versuchsdauer bedeutet²⁾.

Die Versuchstemperaturen 218°, 351° und 444° C wurden durch siedendes Naphthalin, Anthracen und durch siedenden Schwefel erhalten; auf höhere Temperaturen wurden die Folien in einem elektrischen Ofen erhitzt.

Die Resultate.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 sowie in Fig. 3 dargestellt. Gleichzeitig sind die von BRAUNE (loc. cit.) an $Au-Ag$ ge-

Tabelle 1.

Nr.	T	D (cm ² /Tag ⁻¹)	D_{ber}	Schichtdicke in Zentimeter
4	874	$9.4 \cdot 10^{-7}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$
5	878	$1.1 \cdot 10^{-6}$		$1.6 \cdot 10^{-4}$
6	867	$9.7 \cdot 10^{-7}$		$3.0 \cdot 10^{-3}$
7	858	$8.7 \cdot 10^{-7}$		$3.0 \cdot 10^{-3}$
8	861	$9.8 \cdot 10^{-7}$		$3.6 \cdot 10^{-4}$
9	861	$9.4 \cdot 10^{-7}$	$7.4 \cdot 10^{-8}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$
10	717	$3.9 \cdot 10^{-8}$		$1.8 \cdot 10^{-4}$
11	717	$3.3 \cdot 10^{-8}$		$1.3 \cdot 10^{-5}$
12	717	$4.8 \cdot 10^{-8}$		$1.8 \cdot 10^{-4}$
22	717	$5.4 \cdot 10^{-8}$		$9.6 \cdot 10^{-4}$
24	717	$2.5 \cdot 10^{-8}$		$7.8 \cdot 10^{-5}$
3	729	$4.2 \cdot 10^{-8}$		$4.6 \cdot 10^{-5}$
13	624	$6.0 \cdot 10^{-10}$	$4.5 \cdot 10^{-9}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$
18	624	$1.0 \cdot 10^{-9}$		$1.1 \cdot 10^{-5}$
23	624	$1.2 \cdot 10^{-9}$		$7.8 \cdot 10^{-5}$
14	491	$5.7 \cdot 10^{-12}$	$1.4 \cdot 10^{-11}$	$4.3 \cdot 10^{-6}$
15	491	$2.2 \cdot 10^{-12}$		$1.4 \cdot 10^{-6}$
19	491	$4.4 \cdot 10^{-12}$		$1.1 \cdot 10^{-5}$
20	491	$5.5 \cdot 10^{-12}$		$1.4 \cdot 10^{-6}$

$$\log D_{\text{ber}} = 0.98 - \frac{5820}{T}.$$

¹⁾ A. STEFAN, Ber. Wien. Akad. 79, 161. 1879. ²⁾ Innerhalb der Grenzen in denen wir die Dicke der Silberschicht variierten, darf die Goldschicht als unendlich dick behandelt werden; deshalb kommt ihre Dicke in der Endform nicht vor.

gemessenen Werte in Tabelle 2 und in Fig. 3 angegeben. Diese Versuche sind an Schichten der Grössenordnung 1 cm ausgeführt. Eine Variation der Schichtdicke um viele Zehnerpotenzen bei konstanter Temperatur liess sich naturgemäss nicht durchführen, da die Versuchsdauer dem Quadrat der Schichtdicke proportional ist. Es wurde deshalb bei konstanter Temperatur die Schichtdicke um etwa eine Zehnerpotenz variiert, und dann die Diffusionsgeschwindigkeit in der dünneren Schicht bei entsprechend niedriger Temperatur mit der in einer wiederum etwa um das 10fache dünneren Schicht verglichen usw. So gelang es, bis zu einer Schichtdicke von etwa 10^{-6} cm bei 218°C herunterzukommen.

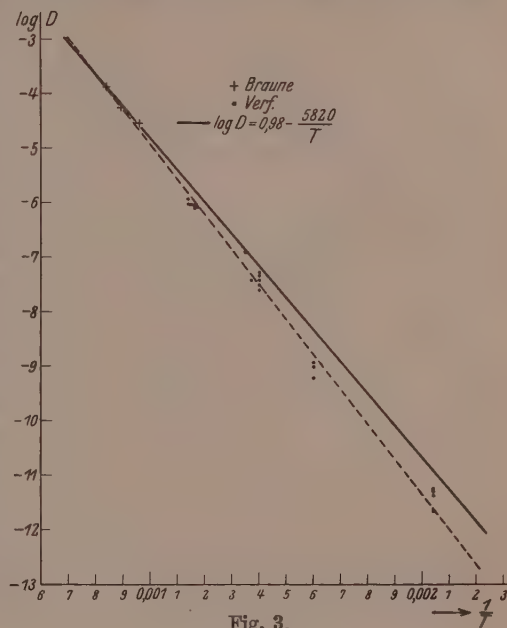


Fig. 3.

Tabelle 2. Messungen von BRAUNE¹⁾.

T	D (cm ² /Tag ⁻¹)	D_{ber}	
1189	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	(Mittelwerte aus mehreren Einzelversuchen)
1120	$5.5 \cdot 10^{-5}$	$6.2 \cdot 10^{-5}$	
1040	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	

$$\log D_{\text{ber}} = 0.98 - \frac{5820}{T}.$$

Die an den dicksten Schichten bei etwa 600°C gemessenen D -Werte schliessen sich sehr gut an die von BRAUNE gemessenen Werte an. Auch nach tieferen Temperaturen hin stimmen die gemessenen Werte sehr befriedigend mit den aus BRAUNES Messungen

¹⁾ Die Zahlen sind in der Arbeit von BRAUNE versehentlich vierfach zu hoch angegeben.

extrapolierten Zahlen überein, insbesondere ist kein die Fehlergrenzen überschreitender Gang mit der Schichtdicke vorhanden. Dadurch ist eindeutig der oben diskutierte Mechanismus ausgeschlossen, der ein Abfallen der Diffusionskonstanten mit der Schichtdicke um 7 Zehnerpotenzen fordert. Die gefundenen Werte liegen alle etwas unter den nach BRAUNE extrapolierten; die Abweichung ist aber nicht grösser als es der Genauigkeit der Extrapolation über ein so grosses Temperaturgebiet entspricht. Dass sich die gesamten Messungen einschliesslich der BRAUNESchen gut durch eine Exponentialfunktion darstellen lassen, zeigt die gestrichelte Gerade in Fig. 3.

Es sind noch ausgeführt worden drei Versuche mit einer Schichtdicke von nur $3.5 \cdot 10^{-7}$ cm, die ebenfalls eine sehr schnelle Diffusion zeigten. Quantitativ auswertbar sind diese Versuche aber nicht. Denn zur sichtbaren Schwärzung mit Schwefelammon gehört eine bestimmte, endliche Schichtdicke des gebildeten Schwefelsilbers; der Zeitpunkt, an dem keine Schwärzung mehr zu beobachten ist, tritt bei diesen dünnsten Schichten daher schon früher ein, als die Goldkonzentration in der obersten Schicht den Betrag von 6 Molproz. erreicht hat. Die Diffusionskonstante wird also scheinbar zu gross gefunden.

Übrigens liess sich bei Schichtdicken $\leq 10^{-4}$ cm die Diffusion halb quantitativ auch ohne Ätzung mit $(NH_4)_2S$ beobachten an der zunehmenden Goldgelbfärbung der ursprünglich reinweissen, höchstens durchscheinenden Silberschicht.

Aus den Messungen folgt also, dass bei der Diffusion von Gold in Silber im festen Zustand die Homogenisierungsgeschwindigkeit von der Schichtdicke unabhängig ist. Nach den SMEKALSchen Vorstellungen hätte in der dünnsten, von mir untersuchten Schicht die Homogenisierungsgeschwindigkeit um 7 Zehnerpotenzen kleiner gefunden werden müssen als ich sie fand. Die Versuche können nur so gedeutet werden, dass alle Teilchen gleichwertig sind, dass der Platzwechsel also ein Gittereffekt ist.

Die Resultate stimmen überein mit Folgerungen, die ich schon vor einiger Zeit aus Versuchen von v. HEVESY und W. SEITH an PbJ_2 zog:

¹⁾ W. Jost, Z. physikal. Ch. (B) 6, 210. 1929. G. v. HEVESY und W. SEITH, Z. Physik 56, 790. 1929.

Ferromagnetisches Fe_2O_3 als Modell zur Heisenbergschen Theorie des Ferromagnetismus.

Von

H. Sachse.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 5. 30.)

Reguläres Fe_2O_3 stellt ein Ferromagnetikum dar, das vor anderen ferromagnetischen Stoffen die Bedingungen des Heisenbergschen Modells bisher am besten erfüllt. Es wird gezeigt, dass eine Beziehung zwischen Nachbarnzahl und Auftreten von Ferromagnetismus besteht, die den Forderungen der Heisenbergschen Rechnung entspricht.

In einer vorangegangenen Arbeit¹⁾ habe ich mitgeteilt, wie ich bei der Untersuchung der Gitterstruktur von Eisenoxyden auf die magnetische Form des Fe_2O_3 stiess und auf die Tatsache aufmerksam wurde, dass diese Form der sonst nur als trigonalen bekannten Verbindung regulär ist. Gleichzeitig fand dieses Ergebnis durch BAUDISCH und WELO²⁾ Bestätigung, die ebenfalls den regulären Charakter des magnetischen Fe_2O_3 nachwiesen. Der bereits von HILPERT 1909 beobachtete irreversible Verlust der Magnetisierbarkeit bei 500° bis 600° C ist nach BAUDISCH und WELO und nach meinen Versuchen mit dem Übergang des regulären Gitters in das trigonale verbunden. Die Tatsache, dass dieser irreversiblen Umwandlung ein praktisch reversibler Abfall der Magnetisierbarkeit bei Temperaturen bis zu 500° C vorausgeht, hatte in allen Arbeiten über diesen Gegenstand die Vorstellung gezeitigt, dass bei etwa 500° C ein Umwandlungspunkt existierte, oberhalb dessen erst die irreversible Umwandlung einträte³⁾. Es läge demnach für die reversible Umwandlung ein Fall von Enantiotropie vor und das Überschreiten der Umwandlungstemperatur wäre mit Energieabsorption verbunden. Meine Versuche im Jahre 1925 zeigten das Gegenteil: Im Temperaturbereich von 400° bis 700° C trat eine Wärmeentwicklung auf, die damals nur abgeschätzt werden konnte. Genauere Versuche sind im Gange.

¹⁾ H. SACHSE und R. HAASE, Z. physikal. Ch. (A) 148, 401. 1930. ²⁾ BAUDISCH und WELO, Phil. Mag. 50, 399. 1925. ³⁾ SOSMAN und POSNJAK, Pr. Nat. Acad. Washington 15, 329. 1925.

Diese Beobachtung eines exothermen Umwandlungsverlaufs hat mich starkt in dem, im Gegensatz zu den erwähnten Anschauungen das reguläre Fe_2O_3 als eine bei allen Temperaturen instabile Gitterform zu betrachten, die auch bei Zimmertemperatur bereits langsam in die stabile Form des trigonalen, paramagnetischen Fe_2O_3 übergeht.

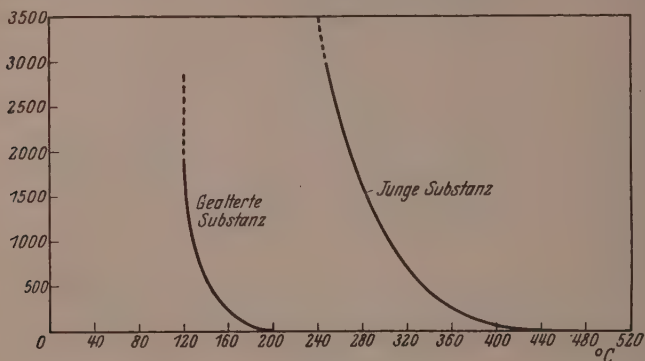


Fig. 1.

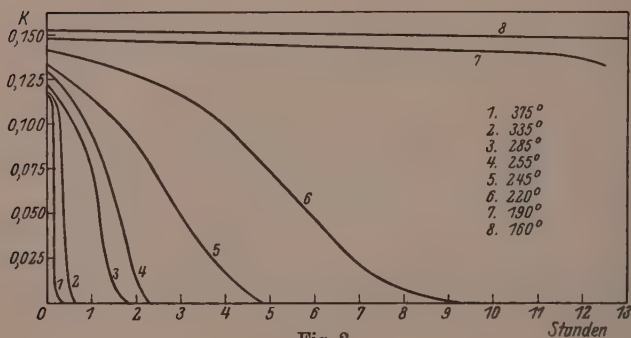


Fig. 2.

Diese Annahme hat sich inzwischen bestätigt, wie in der vorangehenden Arbeit gezeigt werden konnte. Das Fe_2O_3 hat seit dem Jahre 1960 60 % seiner Magnetisierbarkeit eingebüßt. Gleichzeitig hat sich auch der Charakter der Umwandlung wesentlich geändert. Die für die Umwandlung notwendigen Halbwertszeiten sind bei der gealterten Substanz auf $1/600$ gesunken, so dass das früher bei 550° beobachtete Gebiet der raschen Umwandlung jetzt bei etwa 250°

t. Auffällig ist ferner das Auftreten eines ausgesprochen auto-alytischen Verlaufs der Umwandlung. Fig. 1 zeigt den Abfall der wandlungszeiten mit der Temperatur bei gealterter und junger stanz, Fig. 2 die charakteristischen Umwandlungsisothermen.

Die Beziehung zwischen Magnetisierbarkeit und Gittertypus ist alten geblieben. Ein bei 220° oder sogar $170^\circ C$ magnetisch um-andeltes Oxyd ist auch trigonal. Das Auftreten des Ferromagnetis-
s im Fe_2O_3 scheint daher im wesentlichen durch den Bautypus des
ters und die damit gegebene Anzahl der Gitternachbarn bedingt
sein.

Ferromagnetismus und Gitterbau.

Die Schwierigkeiten, die sich einer Erklärung der den Ferro-
magnetismus erzeugenden atomaren Felder entgegenstellten, sind
erdings durch die Berücksichtigung der Austauschphänomene
schen den Elektronen beseitigt worden. HEISENBERG¹⁾ hat ge-
gt, dass man das WEISSsche Feld, das bisher die ferromagnetischen
cheinungen nur formal darzustellen vermochte, durch die COULOMB-
en Wechselwirkungen unter Berücksichtigung des PAULI-Prinzips
etzen kann. Das Modell für diesen Ansatz sieht folgendermassen
: Im Gegensatz zu den Vorstellungen von PAULI²⁾ und SOMMER-
D³⁾, die alle Elektronen als frei annehmen und ihre Wechsel-
kungen mit den in den Gitterpunkten angeordneten Atomen be-
ksichtigen, wird angenommen, dass jedes Elektron zu seinem Atom
ört. Diese Voraussetzung dürfte beim Fe_2O_3 erfüllt sein, da seine
xtrische Leitfähigkeit 10^{10} mal kleiner ist als die der Metalle.

Wesentlich für die Durchführung der Rechnung ist die räumliche
grenzung der Wechselwirkungszone. Der von HEITLER und LON-
N⁴⁾ gefundene exponentielle Abfall der Wechselwirkungsenergie
tattet die Annahme, in erster Näherung die Nachbarn ersten
des als Störungsglieder einsetzen zu dürfen. Bei Gittern mit
ssen Unterschieden der sie aufbauenden linearen Identitätsperioden
die Bezeichnung der unmittelbaren Gitternachbarn eine einfache
metrische Aufgabe. Für die verschiedenen kubischen Gitter von
gleichen Länge a des Elementarwürfels ändert sich die Zahl der
chwertigen Nachbarn mit dem Abstand in folgender Weise:

¹⁾ HEISENBERG, Z. Physik **49**, 619. 1928. ²⁾ PAULI, Z. Physik **41**, 81. 1927.
SOMMERFELD, Z. Physik **47**, 1. 1928. ⁴⁾ HEITLER und LONDON, Z. Physik **44**,
1927. **46**, 47. 1927.

Tabelle 1.

	0.71 a	0.86 a	a	1.4 a
Einfach kubisches Gitter	—	—	6	12
Raumzentriertes kubisches Gitter	—	8	6	—
Flächenzentriertes kubisches Gitter	12	—	6	12

Eine scharfe Festlegung der Nachbarnzahl wird in vielen Fällen nur möglich sein, wenn ausser dem Gittertypus auch die Abklingfunktion der Wechselwirkungen bekannt ist.

Die Diskussion der von HEISENBERG für den allgemeinen Fall von z Nachbarn entwickelten Endformeln führt zu dem Ergebnis, dass die Zunahme der Nachbarnzahl dem Auftreten von Ferromagnetismus günstig ist. In einer besonderen Betrachtung wird eine untere Grenze der dafür unbedingt notwendigen Nachbarnzahl definiert. Sie geht hervor aus der Bedingungsgleichung für das Auftreten von Ferromagnetismus:

$$z \geq 8.$$

Der Fall von 7 Nachbarn wird dabei noch nicht prinzipiell ausgeschlossen, sondern nur als unwahrscheinlich zurückgestellt.

Die Nachbarnzahl 8 ist für die bekannten Ferromagnetika Fe , Co , Ni erreicht. Um die Verhältnisse beim Fe_2O_3 beurteilen zu können, ist die Betrachtung des Spinells (Fe_3O_4) erforderlich, aus dem es in einer feinbaulichen Pseudomorphose durch Einbau von Sauerstoff entstanden ist. Fig. 3 zeigt das Gitter des Fe_3O_4 [nach WYCKOFF¹⁾]. Die Fe^{II} -Atome sitzen in den Ecken und den Flächenmitten des Elementarwürfels, die Fe^{III} -Atome bilden kleine Tetraeder, deren Raumzentren als Ecken eines grossen, in den Elementarwürfel eingebauten Tetraeders gedacht werden müssen. Jedes Fe^{III} -Atom ist von sechs Sauerstoffatomen in einer pseudooktaedrischen Anordnung umgeben. Obwohl die Möglichkeit besteht, dass nicht alle Nachbarn in gleicher Weise an der Wechselwirkung teilhaben, ist doch die Zahl der als unmittelbar zu bezeichnenden Gitternachbarn gross genug, um die genannte Bedingung zu erfüllen.

Die Strukturuntersuchungen zeigten nun, dass das Gitter des magnetischen Fe_2O_3 prinzipiell das gleiche ist wie das Spinellgitter. Es besteht nun die Schwierigkeit, die hinzugekommenen Sauerstoffatome (vier pro Elementarzelle) unterzubringen. Die von BAUDISCE

¹⁾ WYCKOFF, J. Franklin Inst. 195, 531, 544. 1923.

und WELO vorgeschlagene Besetzung der Fe^{III} -Tetraedermitten stellt nur eine reine geometrische Lösung dar und konnte bisher nicht bewiesen werden. Ähnliche Schwierigkeiten sind auch an anderen Stoffen aufgetreten, bei denen der Einbau von Atomen in ein normales, gesättigtes Gitter röntgenographisch nicht nachweisbar war¹⁾²⁾³⁾⁴⁾.

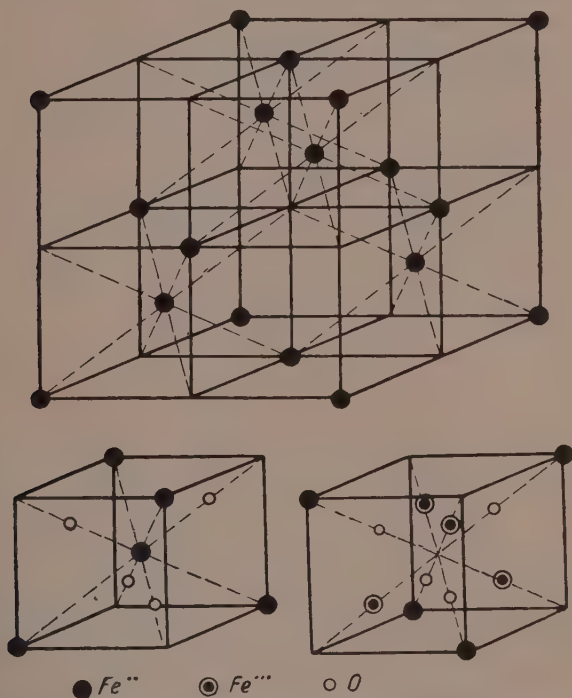


Fig. 3. Die kleinen Teilwürfel des Elementarwürfels sind in alternierender Reihe nach den drei Achsen aneinander gesetzt zu denken.

Die Entscheidung über die Lage der hinzugekommenen O-Atome könnte nur durch genaue Intensitätsmessungen getroffen werden. Da sich das aus dem Jahre 1925 stammende Filmmaterial hierfür

¹⁾ G. HÜTTIG und E. v. SCHROEDER (Uranoxyd), Z. anorg. Ch. **121**, 243. 1922.
²⁾ M. LE BLANC und H. SACHSE (Nickeloxyd), Z. Elektrochem. **32**, 204. 1926.
³⁾ A. SIMON und E. THALER (Antimonoxyd), Z. anorg. Ch. **165**, 31. 1927. ⁴⁾ M. LE BLANC und E. MÖBIUS (Kobaltoxyd), Z. physikal. Ch. (A), **142**, 151. 1929.

nicht mehr eignet, machen sich Neuaufnahmen nötig, die aber noch nicht hinreichend untersucht sind. Wenn die Vorstellung von BAUDISCH und WELO über die Anordnung der Sauerstoffatome zutreffend ist, dann wäre für die Ebene 100 eine Intensitätszunahme von 30 % zu erwarten. LILLIAN H. TWENHOFEL¹⁾ hat sich auch bereits mit Intensitätsvergleichen der Fe_3O_4 - und Fe_2O_3 -Linien beschäftigt und ist auf Grund ihrer (qualitativen?) Prüfung zu dem Ergebnis gekommen, dass die von BAUDISCH und WELO vorgeschlagene Anordnung unwahrscheinlich ist. Sie vermag jedoch keine bessere Erklärung zu geben als die, dass die Sauerstoffatome sich so auf verschiedene Ebenen des Fe_3O_4 -Gitters verteilen, dass keine derselben bevorzugt ist. Für die Aufstellung der Nachbarnfunktion ist daher einstweilen die alte Vorstellung von der Besetzung der Tetraedermitten bei-

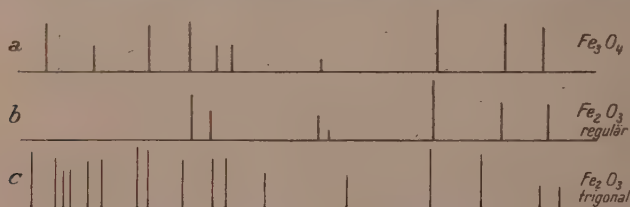


Fig. 4. Relative Intensitäten, bezogen auf die stärkste Linie (= 1) jeder Einzelaufnahme. Bei b) sind die Interferenzpunkte von der 7. Linie ab unscharf.

behalten worden. Eine andere Anordnung dürfte mindestens den qualitativen Charakter der Nachbarnfunktion unverändert lassen.

Durch die irreversible Umwandlung des regulären, ferromagnetischen Fe_2O_3 entsteht das trigonale Gitter des Hämatits mit sechs unmittelbaren Gitternachbarn. Der Unterschied der röntgenographisch bestimmten Dichten von Fe_3O_4 und trigonalem Fe_2O_3 beträgt nur 1 %, die Massenzunahme bei der Oxydation eines Mols Fe_3O_4 zu Fe_2O_3 3.46 %. Die bei der Umwandlung auftretende Volumenänderung der Elementarzelle kann daher nur klein sein. Diese Tatsache gestattet Rückschlüsse auf die Grösse der linearen Translationen bei der Umwandlung. Da die Elementarzelle des regulären Fe_2O_3 ebenso gross ist wie die des Fe_3O_4 , müsste bei der Bildung des regulären Fe_2O_3 aus Fe_3O_4 eine Dichtezunahme von 3.46 % beobachtbar sein. Die bisher angestellten Dichtebestimmungen haben diese Erwartung noch

¹⁾ LILLIAN H. TWENHOFEL, *Econom. Geol.* **22**, 180. 1927.

nicht bestätigen können; die Werte liegen durchweg zu niedrig. Diese Tatsache dürfte mit den experimentellen Schwierigkeiten verknüpft sein, die sich bekanntlich der einwandfreien Dichtebestimmung eines feinpulverigen Materials entgegenstellen. Es muss allerdings erwähnt werden, dass bereits die hierfür üblichen Hilfsmittel (Vakuumpyknometer und fraktionierte Entgasung) angewandt wurden. Die Versuche werden fortgesetzt.

In Fig. 4a und 4c sind die Grundtypen der beiden Formen, das reguläre Fe_3O_4 und das trigonale Fe_2O_3 in ihrem Röntgenogramm dargestellt. Fig. 4b zeigt das reguläre Fe_2O_3 . In den folgenden Fig. 5

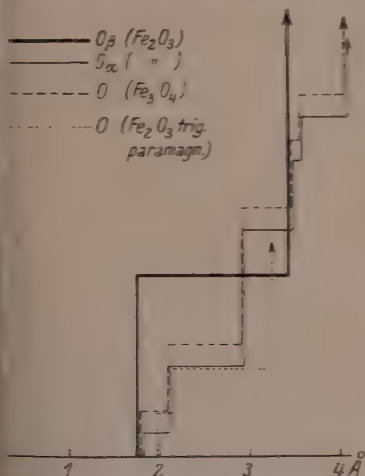


Fig. 5. Nachbarnfunktion des O-Atoms.

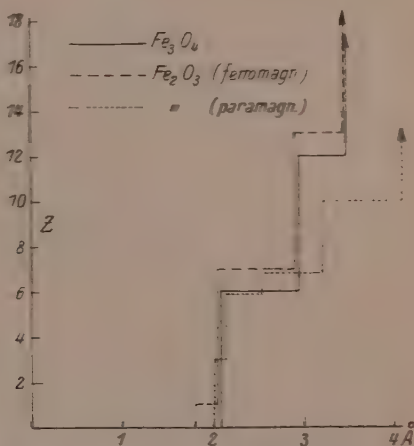


Fig. 6. Nachbarnfunktion des Fe^{III} -Atoms.

und 6 sind die Nachbarnzahlen als Funktion des Abstandes von einem bestimmten Aufpunkt des Gitters angegeben.

Als Aufpunkte sind entweder das Sauerstoffatom oder das Fe^{III} -Atom gewählt. Im Fall des ferromagnetischen Fe_2O_3 sind zwei Sorten Sauerstoffatome als Aufpunkt denkbar: 1. die O-Atome des ursprünglichen Fe_3O_4 -Gitters und 2. die zusätzlichen O-Atome.

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die Zahl der in bestimmten absoluten Abständen auftretenden Nachbarn. Für die Berechnung wurde die Kantenlänge des Elementarwürfels mit 8.40 \AA , die des Elementarrhomboeders beim trigonalen Fe_2O_3 mit 5.42 \AA ($\alpha = 55^\circ 17'$) zugrunde gelegt. Bei etwa 5 \AA ist die Betrachtung abgebrochen worden.

Tabelle 2.

1. Nachbarntabelle für Fe_3O_4 .

Im Abstand . . .	1.82	2.10	2.96	3.49	3.64	4.08 Å
hat Nachbarn						
a) 1 Fe^{II} . . .	4 O	—	—	12 Fe^{III} 12 O	4 Fe^{II}	12 O
b) 1 Fe^{III} . . .	—	6 O	6 Fe^{III}	6 Fe^{II}	6 O	—
c) 1 O	1 Fe^{II}	3 Fe^{III}	6 O	3 Fe^{II}	2 Fe^{III}	3 Fe^{II} ..

2. Nachbarntabelle für Fe_2O_3 (ferromagnetisch)

Im Abstand . . .	1.82	2.10	2.96	3.49	3.64	4.08	4.20 Å
hat Nachbarn							
a) 1 Fe^{II} . . .	4 O	—	—	12 Fe^{III} 12 O	4 O 4 Fe^{II}	12 O	6 O
b) 1 Fe^{III} . . .	1 O	6 O	6 Fe^{III}	6 Fe^{II}	6 O	4 O
c) 1 O α . . .	1 Fe^{II} 1 O	3 Fe^{III}	6 O	3 Fe^{II}	2 Fe^{III}	3 Fe^{II}	6 O
β . . .	4 Fe^{III} 4 O	—	—	12 O	4 Fe^{II}	12 O 12 Fe^{III}

$O\alpha$ = Sauerstoffatome des ursprünglichen Fe_3O_4 — O_β = Zusätzliche Sauerstoffatome.

3. Nachbarntabelle für Fe_2O_3 (paramagnetisch).

Im Abstand . . .	1.99	2.06	2.62	3.21 . . . Å
hat Nachbarn				
a) 1 Fe^{III} . .	3 O	3 O	1 Fe^{III}	3 Fe^{III} .
b) 1 O	2 Fe^{III}	2 Fe^{III}	—	2 O . . .

Ein Vergleich der Nachbarnfunktionen der verschiedenen Eisenoxyde führt zu dem Ergebnis, dass die Voraussetzung für das Auftreten des Ferromagnetismus beim Fe_2O_3 qualitativ erfüllt ist. Über die magnetischen Eigenschaften des Fe_2O_3 soll an anderer Stelle berichtet werden.

Schlussbemerkung.

Das Modell, das HEISENBERG für die Betrachtung der den Ferromagnetismus erzeugenden Wechselwirkungen benutzt und das im regulären Fe_2O_3 realisiert erscheint, zeichnet sich dadurch aus, dass die Elektronen als gebunden angenommen werden. Darin besteht ein wesentlicher Unterschied zu den Vorstellungen von J. DORFMAN und R. JAANUS ¹⁾ ²⁾ ³⁾, die den Ferromagnetismus mit dem Auftreten freier

¹⁾ J. DORFMAN und R. JAANUS, Naturw. 16, 1026. 1928. ²⁾ J. DORFMAN und R. JAANUS, Z. Physik 54, 277. 1929. ³⁾ J. DORFMAN und J. KIKO, Z. Physik 54, 289. 1929.

Elektronen in Beziehung setzen. Die Entscheidung darüber, ob das Spinmoment gebundener oder freier (Leitungs-)Elektronen im Ferromagnetismus auftritt, suchen sie in dem thermoelektrischen Verhalten der ferromagnetischen Stoffe. Es handelt sich dabei um die Feststellung, ob die bekannte Änderung der spezifischen Wärme beim CURIE-Punkt den Atomen (Ionen) oder den freien Elektronen zuzuschreiben ist. Nach W. THOMSON ergibt sich für die Differenz der spezifischen Wärmen der Leitungselektronen eines Metallpaares:

$$c_A - c_B = eT \frac{d^2 E}{dT^2} \quad (E = \text{Thermokraft}).$$

Bei der Kombination eines ferromagnetischen Metalls (Ni) mit einem nicht ferromagnetischen fanden DORFMAN und JAANUS in der Tat, dass beim CURIE-Punkt der erwartete Sprung im thermoelektrischen Verhalten auftrat und schlossen daher, dass der Sprung der spezifischen Wärme den freien Elektronen zuzuschreiben ist. Sie setzten daher die Zahl der Leitungselektronen der Zahl der Elementarmagnete gleich. Dabei bleibt die Schwierigkeit bestehen, dass bei Vorhandensein von Leitungselektronen nur in wenigen Fällen (Fe , Co , Ni , einige Legierungen) Ferromagnetismus auftritt.

Die DORFMANSche Anschauung allein reicht jedoch zur Erklärung des Ferromagnetismus nicht aus.

Das Auftreten von Ferromagnetismus ist nicht unbedingt an das Vorhandensein von Leitfähigkeitselektronen geknüpft, wie das Fe_2O_3 mit seiner 10^{10} mal kleineren Leitfähigkeit zeigt. Zur Erklärung der Tatsache, dass nur wenige Stoffe Ferromagnetismus aufweisen, sind weitere Überlegungen erforderlich, unter denen die HEISENBERGSche Theorie der Austauschphänomene eine wesentliche Rolle spielt. In der vorliegenden Arbeit sollte gezeigt werden, dass die HEISENBERGSchen Voraussetzungen in der Natur tatsächlich erfüllbar sind und die daraus gezogenen Schlussfolgerungen zutreffen.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst
gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die
Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen und
an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines
Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie

Über die Zusammensetzung des aktiven Stickstoffs.

Nachweis seiner Bestandteile und Erzeugungsbedingungen.

Von

Z. Bay und W. Steiner.

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 4. 30.)

Nach einer früheren Arbeit über den Nachweis von Atomen im aktivierten Stickstoff werden durch Lumineszenzversuche mit *Hg*-Dampf, die unter besonderen Bedingungen ausgeführt wurden, metastabile Moleküle experimentell nachgewiesen. Es wird wahrscheinlich gemacht, dass sie aus der Entladung abgesaugt werden können, woraus sich für ihre Lebensdauer der Wert von ungefähr 10^{-1} sec der Größenordnung nach ergibt. Die Zusammensetzung des aktiven Stickstoffs aus Atomen und metastabilen Molekülen lässt sich durch die elektrischen Anregungsbedingungen und die Anregungsprozesse in der aktivierenden Entladung beeinflussen.

Inhaltsübersicht.

I. Einleitung. — II. Nachweis der Stickstoffatome. — III. Nachweis der metastabilen Moleküle. 1. Experimentelle Prüfung und Diskussion eines von KAPLAN angegebenen Nachweiskriteriums. a) Das Verhalten der vierten positiven Gruppe von N_2 im Spektrum der Hilfsentladung. b) Das Verhalten der vierten positiven Gruppe von N_2 in gewöhnlichen Stickstoffentladungen. c) Abänderung des KAPLANSchen Kriteriums und Nachweis seiner Mehrdeutigkeit. 2. Auffindung der metastabilen Moleküle. a) Beschreibung der *Hg*-Lumineszenzversuche, teilweise Anregung des *Hg*-Spektrums bis zu 8 Volt. b) Kontrollversuche. — IV. Die elektrischen Anregungsbedingungen für die aktivierende Entladung. — V. Theoretische Diskussion, Zusammensetzung des aktiven Stickstoffs.

I. Einleitung.

In früheren Arbeiten von BAY und STEINER wurde eine spektroskopische Methode zum Nachweis von instabilen Zwischenprodukten in aktivierten Gasen ausgearbeitet und zur Auffindung der aktiven Produkte im aktivierten Stickstoff benutzt. Sie besteht darin, dass das aktivierte Gas ausserhalb der aktivierenden Entladung durch eine sehr schwache hochfrequente Hilfsentladung mit Aussenelektroden zum Leuchten angeregt und das Spektrum auf Änderungen gegenüber seinem Aussehen im nichtaktivierten Gas untersucht wird.

Das Ergebnis war der Nachweis von Atomen¹⁾ im nachleuchtenden Stickstoff und von metastabilen Molekülen auch in nichtleuchtenden

¹⁾ Z. BAY und W. STEINER, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 149. 1929.

dem, in bestimmter Weise angeregtem Stickstoff¹⁾, sofern man ein von KAPLAN²⁾ angegebenes Kriterium, das Auftreten der vierten positiven Gruppe in der oben beschriebenen Hilfsentladung, für den Nachweis metastabiler Moleküle als gültig voraussetzt.

Bei der weiteren Anwendung des KAPLANSchen Kriteriums traten nun gewisse Schwierigkeiten auf, die eine eingehende Untersuchung der vorliegenden Verhältnisse wünschenswert erscheinen liessen. Hierbei zeigte sich, dass weder das Auftreten der vierten positiven Gruppe von N_2 , noch Änderungen der Intensitätsverteilung im ganzen Bandenspektrum von N_2 für das Vorhandensein energiereicher Zwischenprodukte im aktivierten Stickstoff charakteristisch ist.

Um das theoretisch mit ziemlicher Sicherheit zu erwartende Vorkommen von metastabilen Molekülen im aktivierten Stickstoff nachzuweisen, wurde daher ein anderes Kriterium gesucht. Als geeignet hierzu erwiesen sich Lumineszenzerscheinungen mit Quecksilberdampf, bei denen durch besonders gewählte Bedingungen Sorge getragen wurde, das für den Nachweis der metastabilen Moleküle störende *Hg*-Lumineszenzphänomen mit Stickstoffatomen zu beseitigen.

Aus früheren Versuchen war zu folgern, dass beim Aktivieren des Stickstoffes je nach den elektrischen Anregungsbedingungen ein verschiedenes Gemisch von aktiven Produkten entsteht. Wenn auch das damals benutzte Nachweiskriterium für metastabile Moleküle sich als unsicher erwies, so konnte mit Hilfe des neuen Kriteriums die Richtigkeit der gezogenen Folgerungen erwiesen werden. Es wurde deshalb der Einfluss der elektrischen Anregungsbedingungen auf die Aktivierung eingehender untersucht.

II. Nachweis der Stickstoffatome.

Über den Nachweis von Stickstoffatomen im nachleuchtenden Stickstoff ausserhalb der aktivierenden Entladung ist bereits früher ausführlich berichtet worden. Es sei die benutzte Versuchsanordnung noch einmal kurz wiedergegeben, da sie auch bei den in den folgenden Abschnitten beschriebenen Versuchen verwendet wurde. Die aktivierende Entladung (*E*) wird in einem 1,50 m langen Rohr von 25 mm Durchmesser mit *Al*-Elektroden erzeugt; der Stickstoff strömt an einer Elektrode ein und wird von der Mitte des Rohres *E* durch das Vereinigungsrohr *R* (von gleicher Weite) abgesaugt. Um das Rohr

¹⁾ Z. BAY und W. STEINER, Z. Elektrochem. **35**, 733. 1929.
Physic. Rev. **33**, 189. 1929.

²⁾ J. KAPLAN,

werden zwei Kupferfolien gelegt, die als Aussenelektroden der Hilfsentladung dienen. Die Hilfsentladung (H) wird durch die in MEISSNERscher Rückkopplungsschaltung erzeugten Schwingungen einer gewöhnlichen Radioverstärkerröhre, die noch auf etwa 800 Volt transformiert wurden, betrieben. Im Innern der Kupferfolie erhält man das negative Glimmlicht, zwischen ihnen die positive Säule.

Das Wesentliche der von uns benutzten Methode mit Aussenelektroden gegenüber der von KAPLAN verwendeten mit Innenelektroden ist, dass wir auch das negative Glimmlicht untersuchen können. Daher war es uns auch möglich Stickstoffatomlinien im aktiven Stickstoff nachzuweisen, die nur im negativen Glimmlicht auftreten, und nach denen KAPLAN in der positiven Säule vergeblich gesucht hatte¹⁾.

Als besonders charakteristisches Merkmal für das Vorhandensein von Stickstoffatomen erhält man im negativen Glimmlicht der Hilfsentladung im nachleuchtenden Stickstoff die ultraroten Bogenlinien, deren Auftreten in der aktivierenden Entladung nach HERZBERG²⁾ für das Zustandekommen des Nachleuchtens notwendig ist.

Es handelt sich um die folgenden Liniengruppen von KISS³⁾:

Tabelle 1.

Wellenlänge in Å	Termbezeichnung
8242.47	} $4P - 4P'$
8223.28	
8216.46	
8210.94	
8200.59	
8188.16	
8185.65	
7468.74	} $4P - 4S$
7442.56	
7423.88	

¹⁾ Auf den wesentlichen Unterschied der beiden Methoden sei mit Rücksicht auf die diesem Umstand nicht deutlich Rechnung tragende Darstellung bei KAPLAN Physic. Rev. **35**, 600. 1930) noch einmal besonders hingewiesen. ²⁾ G. HERZBERG, Z. Physik **49**, 512. 1928. ³⁾ C. KISS, J. opt. Soc. Am. **11**, 1. 1925.

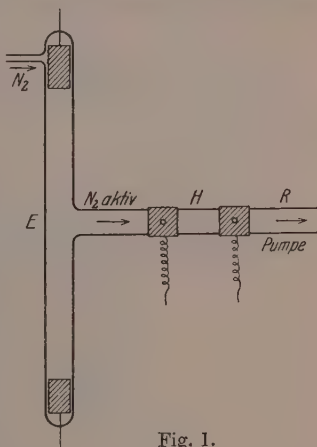


Fig. 1.

Zur Ergänzung der früheren Angaben seien hier die Spektren der aktivierenden Entladung, und der Hilfsentladung einmal im gewöhnlichen Stickstoff und dann in aktiviertem, nachleuchtenden Stickstoff wiedergegeben (Fig. 2). Es ist deutlich zu sehen, dass die ultraroten Bogenlinien in der Aufnahme in gewöhnlichem Stickstoff vollständig fehlen.

Die Intensität der Bogenlinien, also die Atomkonzentration, steigt proportional mit der Intensität des Nachleuchtens, das wieder parallel geht mit der Grösse der bei der Aktivierung verwendeten Kapazität (vgl. Abschn. IV). Durch Anwendung von zwei Hilfsentladungen

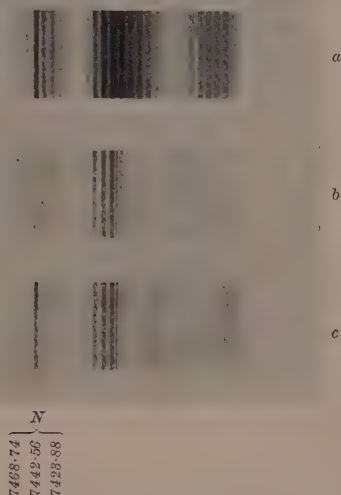


Fig. 2.

a aktivierende Entladung
 b } Hilfsentladung { inaktiv. Stickstoff
 c } { aktiv. „

hintereinander lässt sich zeigen, dass dem Abschwächen des Nachleuchtens durch eine schwache elektrische Entladung parallel geht ein Abschwächen der Intensität der Bogenlinien in der zweiten Hilfsentladung. Diese auf spektroskopischem Wege gefundenen Resultate stimmen auf das beste mit den Angaben von WREDE¹⁾ überein, der mit der ganz anderen Methode der Diffusionsspalte die Atomkonzentration direkt gemessen hat.

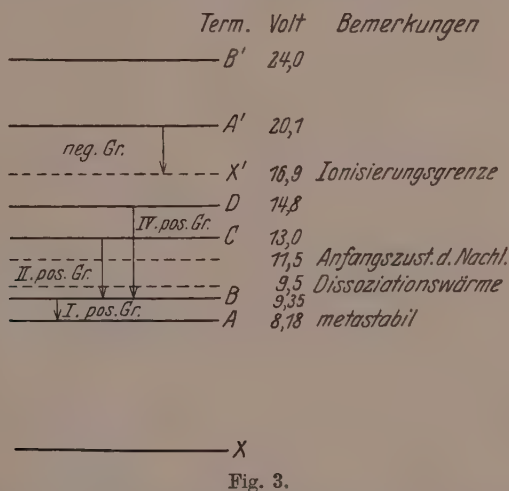
¹⁾ E. WREDE, Z. Physik 54, 53. 1929.

III. Nachweis der metastabilen Moleküle.

. Experimentelle Prüfung und Diskussion eines von KAPLAN angegebenen Nachweiskriteriums.

a) Das Verhalten der vierten positiven Gruppe von N_2 in der Hilfsentladung.

Von KAPLAN¹⁾ wurde zur Auffindung der aktiven Produkte im aktivierten Stickstoff ausserhalb der aktivierenden Entladung eine Hilfsentladung mit Innenelektroden benutzt. In der aus experimentellen Gründen allein beobachtbaren positiven Säule einer derartigen Hilfsentladung tritt nun nach KAPLAN die vierte positive Gruppe des Stickstoffbandenspektrums nur im nachleuchtenden Stickstoff auf, während sie im gewöhnlichen Stickstoff fehlt. In diesem Spektral-



bereich liegen im gewöhnlichen Stickstoff die NO - γ -Banden, die im nachleuchtenden Stickstoff abwesend sind. Das Auftreten der vierten positiven Gruppe im Spektrum der Hilfsentladung des nachleuchtenden Stickstoffes ist nun, wie KAPLAN in den nachfolgenden Überlegungen zu zeigen sucht, ein Beweis für das Vorhandensein metastabiler Moleküle im nachleuchtenden Stickstoff. Diese Überlegung sei an Hand des Termschemas von N_2 (Fig. 3) wiedergegeben. In einer gewöhnlichen Entladung in inaktivem Stickstoff sollen im allgemeinen die

¹⁾ J. KAPLAN, Physic. Rev. **33**, 189. 1929.

Elektronengeschwindigkeiten nicht ausreichen, um das *D*-Niveau anzuregen, die vierte positive Gruppe tritt daher nicht auf. Sind aber bereits energiereiche Moleküle — die mit grosser Sicherheit theoretisch geforderten metastabilen 8-Volt-Moleküle — im Gas vorhanden, so genügt die Elektronengeschwindigkeit zur Anregung des *D*-Niveaus, die vierte positive Gruppe wird emittiert. Gleichzeitig werden in der Entladung nach CARIO und KAPLAN¹⁾ metastabile Moleküle durch Ionisation zerstört, wozu nur 2 Volt mehr erforderlich sind, als zur Anregung des *D*-Niveaus. Das bereits von STRUTT beobachtete Abschwächen der Intensität des Nachleuchtens durch eine schwache Entladung wird mit der Zerstörung der metastabilen Moleküle, die beim Nachleuchtprozess eine wesentliche Rolle¹⁾ spielen in Verbindung gebracht. Auf die Diskussion der KAPLANSchen Überlegung bezüglich der Anregungsbedingungen wollen wir erst weiter unten eingehen (vgl. Abschn. III, 1, c). Zunächst sollen Versuche über das Verhalten der vierten positiven Gruppe in der Hilfsentladung bei verschiedenen Aktivierungsbedingungen beschrieben werden.

In diesen Versuchen, die mit der oben (vgl. Abschn. II) beschriebenen Versuchsanordnung ausgeführt wurden, konnten wir den experimentellen Befund KAPLANS nicht bestätigen. Es zeigte sich vielmehr, dass bereits im Spektrum der positiven Säule der Hilfsentladung, die in gewöhnlichem Stickstoff brannte (Blindaufnahme), die vierte positive Gruppe vorhanden ist, zwar schwer erkennbar wegen der starken Überlagerung durch die *NO*- γ -Banden. Die drei stärksten Banden der vierten positiven Gruppe²⁾ liegen bei 2551 bis 2545 Å, 2448 bis 2443 Å und 2351 bis 2346 Å. Ihnen überlagern sich die Ausläufer der nach violett abgeschattierten *NO*- γ -Banden mit den Kanten bei 2594 bis 2588 Å, 2477 bis 2446 Å und 2369 bis 2330 Å. Zur Verdeutlichung der obwaltenden Verhältnisse sind in Fig. 4 die Photometerkurven der Spektren der Hilfsentladung im Bereich von etwa 2480 bis 2430 Å wieder gegeben. Die verschiedenen Spektren wurden bei verschiedenen Arten der elektrischen Aktivierung photographiert. *a* ist eine Aufnahme in gewöhnlichem Stickstoff ohne jegliche Aktivierung, bei *c* brannte die aktivierende Entladung mit gewöhnlichem 50-periodischem hochgespanntem Wechselstrom (300 Milliamp.), ihr Spektrum zeigte hauptsächlich die erste und zweite positive Gruppe von N_2 , schwach

¹⁾ G. CARIO und J. KAPLAN, Z. Physik 58, 769. 1929. ²⁾ R. STRUTT und A. FOWLER, Pr. Roy. Soc. (A) 85, 377. 1911.

Die negative Gruppe von N_2^+ und die NO -Banden, bei b ist die aktivierende Entladung stark kondensiert (Kapazität $C = 1/2 \mu F$), in ihrem Spektrum überwiegen die N_2^+ -Banden über die erste und zweite positive Gruppe, ferner sind die NO - γ -Banden verschwunden und die vierte positive Gruppe tritt auf ganz in Übereinstimmung mit den Angaben von STRUTT und FOWLER. Im Spektrum b liegt die vierte positive Gruppe mit der langwelligsten Kante bei 2442.8 \AA vollständig frei, ihre charakteristische Gestalt ist dort deutlich erkennbar, im Spektrum c findet bereits eine Überlagerung durch die NO - γ -Banden mit den Doppelkanten bei 2477.30 bis 2470.03 \AA und 2445.75 bis 2439.38 \AA statt, deren kurzwelligeren Kanten stets die intensiveren sind.

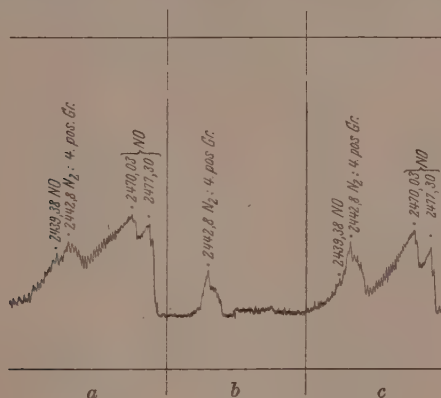


Fig. 4.

Ein Blick auf die Photometerkurve der Blindaufnahme a , wo die NO -Banden noch stärker sind, zeigt sofort, dass die Gestalt der Kurve nur verständlich wird, wenn man eine Überlagerung der vierten positiven Gruppe von N_2 mit den NO - γ -Banden annimmt. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei den anderen Banden. Die quantitative Auswertung der Photometerkurven, bei der der normale Verlauf der NO - γ -Banden geradlinig extrapoliert und ihre Intensität von der Gesamtintensität subtrahiert wurde, ergab für die Intensität der vierten positiven Gruppe in der Hilfsentladung in Abhängigkeit von dem Charakter der erzeugenden Entladung die folgenden Werte, auf die selbst wegen der groben Extrapolation nicht viel Wert gelegt werden soll, die vielmehr nur ihres Ganges wegen, der sich an allen drei oben angegebenen Banden der vierten positiven Gruppe zeigte, von Interesse sind.

Tabelle 2.

Anregungsbedingung der aktiven Entladung	Intensität der vierten positiven Gruppe in der Hilfsentladung
a Blind	100
b Gewöhnlicher Wechselstrom 300 Milliamp.	145
c) Kondensiert $\frac{1}{2} \mu\text{F}$	97

Fassen wir das Ergebnis der beschriebenen Versuche zusammen, so folgt: Die vierte positive Gruppe von N_2 ist bereits im Spektrum der Hilfsentladung vorhanden, stark überlagert durch die NO - γ -Banden. Die Aktivierung des Stickstoffes bewirkt nun eine Veränderung der Zusammensetzung des Gases. Diese äussert sich im Spektrum der Hilfsentladung in der Weise, dass die NO -Banden bereits bei Aktivierung mit gewöhnlichem Wechselstrom von 300 Milliamp. geschwächt werden, bei kapazitiver Entladung werden sie immer schwächer, sie sind bei der Kapazität von $\frac{1}{2} \mu\text{F}$ schliesslich völlig verschwunden. Die vierte positive Gruppe dagegen durchläuft ein Maximum, das bei der Wechselstromentladung als Anregung oder bei Entladungen mit kleiner Kapazitäten liegt. Bei $\frac{1}{2} \mu\text{F}$ Kapazität hat sie ungefähr die gleiche Stärke wie im Blindversuch.

Da die vierte positive Gruppe bereits im Blindversuch beobachtet wurde, ist also ihr Auftreten als solches überhaupt kein Kriterium. Man könnte aber daran denken, dass im Anschluss an die KAPLANSche Überlegung vielleicht ihre Intensitätsänderung ein Zeichen für das Vorhandensein metastabiler Moleküle ist. Eine Verstärkung der Gruppe würde eine vermehrte Zahl der Prozesse bedeuten, die von höheren Termwerten des Moleküls ausgehen, sie wäre verständlich, wenn eine Anzahl von energiereichen Gebilden im Gas durch die Aktivierung zustande käme, vorausgesetzt natürlich, dass die mittlere Elektronengeschwindigkeit im aktivierten Gas dieselbe bleibt. Der oben gegebene Gang der Intensität der vierten positiven Gruppe mit den Aktivierungsbedingungen und der von uns früher¹⁾ gezogene Schluss, dass im Falle b die Zahl der metastabilen Moleküle am grössten ist, passt aber nicht gut zu den sonstigen Vorstellungen, die man sich über das Vorhandensein der metastabilen Moleküle im aktivierten Stickstoff machen muss. Er wird direkt widerlegt durch die folgenden

1) Z. BAY und W. STEINER, Z. Elektrochem., loc. cit.

Versuche: Statt des Zusatzes von 2 % Wasserdampf zum Bombenstickstoff, der sich für die Aktivierung als günstig erwies, haben wir um die $NO\text{-}\gamma$ -Banden zu beseitigen und von der Überlagerung der vierten positiven Gruppe frei zu werden, ungefähr die gleiche Menge Wasserstoffgas zugesetzt, das nach HERZBERG ebenfalls die Aktivierung befördert. Die spektroskopischen Aufnahmen der Hilfsentladung wurden ganz ebenso wie die oben beschriebenen ausgeführt. Die $NO\text{-}\gamma$ -Banden sind fast völlig verschwunden, die vierte positive Gruppe liegt bereits in den Blindaufnahmen fast ganz frei. Die Photometrierung und quantitative Auswertung der Aufnahmen liess überhaupt keine merkliche Änderung der Intensität der vierten positiven Gruppe mit den Aktivierungsbedingungen des Gases erkennen.

Damit scheinen uns alle Versuche, das Verhalten der vierten positiven Gruppe allein als Nachweiskriterium zu benutzen, hinfällig zu sein. Ehe wir nun dazu übergehen, eine Abänderung des KAPLANSchen Kriteriums zu versuchen, bei dem die Änderung der Intensitätsverteilung im gesamten Bandenspektrum von N_2 berücksichtigt wird, wollen wir noch die Diskrepanz klären, die zwischen KAPLAN und uns über das Auftreten der vierten positiven Gruppe in einer Entladung in gewöhnlichem Stickstoff besteht.

b) Das Verhalten der vierten positiven Gruppe in gewöhnlichen Stickstoffentladungen.

Über die Stromstärke der von KAPLAN benutzten Hilfsentladung („mild electric discharge“) mit Innenelektroden liegen nähere Angaben nicht vor. Bei der von uns benutzten Hilfsentladung mit Aussenelektroden sind nun wegen der Anregungsbedingungen die Stromstärken ungewöhnlich klein, sie bewegen sich in der Gegend von etwa 10 Milliampere. Es lag daher der Gedanke nahe, das Auftreten der vierten positiven Gruppe im Gegensatz zu den Angaben KAPLANS mit der so kleinen Stromstärke in Verbindung zu bringen. Wir sahen uns daher veranlasst, das Verhalten der vierten positiven Gruppe und der $NO\text{-}\gamma$ -Banden in der positiven Säule einer Wechselstromentladung in gewöhnlichem Bombenstickstoff in Abhängigkeit von der Stromstärke zu untersuchen.

Bei einer Stromstärke von etwa 3 Milliamp. sind die stärksten Banden der vierten positiven Gruppe noch deutlich zu erkennen, wenn sie auch schon durch die $NO\text{-}\gamma$ -Banden überlagert sind. Bei 100 Milliamp. sind sie dagegen völlig im Grunde der $NO\text{-}\gamma$ -Banden verschwun-

den. In der auf der gleichen Platte mitphotographierten Aufnahme der kondensierten Entladung ($1\frac{1}{2}\mu\text{F}$) liegt die vierte positive Gruppe völlig frei, da die NO - γ -Banden fast gänzlich reduziert sind.

Es tritt also die vierte positive Gruppe von N_2 auch entgegen der Angabe von STRUTT und FOWLER¹⁾ nicht nur in kondensierten Entladungen auf, vielmehr ist sie auch in gewöhnlichen Stickstoffentladungen bei einigen Milliampere deutlich zu beobachten, zwar schon überlagert durch die NO -Banden. Mit steigender Stromstärke nehmen nun die letzteren in ihrer Intensität viel stärker zu als die vierte positive Gruppe, die schliesslich ganz unter den NO -Banden verschwindet.

c) Abänderung des KAPLANSchen Kriteriums und Nachweis seiner Mehrdeutigkeit.

Aus den bisherigen Versuchen ist zu folgern, dass sowohl in unserer Hilfsentladung wie auch in einer gewöhnlichen Stickstoffentladung wegen des Auftretens der vierten positiven Gruppe Elektronen vorhanden sind, deren Energie gross genug ist, um das D -Niveau von 14.8 Volt anzuregen. Selbst die negativen Banden von N_2^+ treten in der obigen Entladung schwach auf, so dass man sogar auf Elektronengeschwindigkeiten von 20.1 Volt (vgl. Termschema) schliessen muss. Damit wird eine wichtige Voraussetzung der in Abschn. III, 1, a angegebenen KAPLANSchen Überlegung hinfällig. Es erscheint aber durchaus berechtigt, den Kerngedanken des KAPLANSchen Kriteriums, dass das Vorhandensein von 8-Volt-Molekülen die Anregung höherer Terme begünstigt, in der folgenden Form aufrecht zu erhalten:

In der Hilfsentladung in inaktivem Stickstoff ist eine bestimmte Verteilung der Elektronengeschwindigkeit vorhanden, die sich in der Intensitätsverteilung im ganzen Bandenspektrum ausdrückt. Die Hauptintensität liegt bei den kleinen Anregungsenergien, also in der ersten positiven Gruppe, auch die zweite positive Gruppe ist kräftig angeregt, die vierte positive Gruppe dagegen bereits schwach, und noch schwächer die negative Gruppe von N_2^+ . Bringt man nun in die Entladung metastabile Moleküle hinein, die sich bereits im A -Zustand befinden, und setzt man voraus, dass die Verteilung der Elektronengeschwindigkeit sich nicht merklich ändert, so muss man erwarten, dass die relative Intensität der Bandensysteme zueinander sich zugu-

¹⁾ R. STRUTT und A. FOWLER, loc. cit.

sten der Gruppen mit höherer Anregungsenergie verschiebt. Von diesem Standpunkt aus ist die Intensitätsänderung einer einzelnen Bandengruppe, wie der vierten positiven Gruppe, belanglos. Es ist sehr wohl möglich, dass das gesamte Spektrum geschwächt wird, die Schwächung sich aber auf die erste und zweite positive Gruppe beschränkt, während die vierte positive Gruppe und die negative Gruppe in ihrer Stärke erhalten bleiben, wie das in den früheren Versuchen der Fall war. Es liegt dann eine Verschiebung nach höheren Termen vor und im Sinne der vorgetragenen Überlegung ein Nachweis für das Vorhandensein energiereicher Moleküle.

Es werden daher im folgenden die Intensitätsänderungen im ganzen N_2 -Bandenspektrum der Hilfsentladung in Abhängigkeit von den Aktivierungsbedingungen des Stickstoffes untersucht.

Aus früheren Versuchen¹⁾ war bereits zu entnehmen, dass im aktivierten Stickstoff die Intensitätsverteilung im Bandenspektrum der Hilfsentladung sich in der Weise verschiebt, die nach den obigen Überlegungen bei Gegenwart von metastabilen Molekülen zu erwarten wäre. Es erschien nach visuellen Beobachtungen im negativen Glimmlicht das ganze Bandenspektrum geschwächt. Von dieser Schwächung wurde aber am stärksten die erste positive Gruppe betroffen. Die Beobachtungen wurden wiederholt unter ganz besonders gewählten Aktivierungsbedingungen — einer kondensierten Entladung in einem Gemisch von 85 % N_2 und 15 % H_2 , deren Wahl weiter unten (siehe S. 109) begründet werden soll. Die Aufnahmen des Spektrums der positiven Säule der Hilfsentladung zeigten nun, dass im aktivierten Gas die erste positive Gruppe um etwa 50 % geschwächt wurde, die zweite positive Gruppe ist auch noch deutlich geschwächt, während die vierte positive Gruppe und die negative Gruppe keine merkliche Änderung gegenüber ihren Intensitäten in dem nichtaktivierten Gemisch von N_2 und H_2 aufweisen. Weiterhin ist die BALMER-Serie in dem aktivierten Gemisch etwas verstärkt, was auf das Vorhandensein von Wasserstoffatomen, die durch die Aktivierung miterzeugt werden, hinweist. Die Intensitätsänderung ist so deutlich, dass man bereits mit dem Auge eine Änderung der rötlich-gelben Farbe in eine etwas blau-violette, die sich dem negativen Glimmlicht nähert, beobachten kann. Zur Kontrolle, ob der beobachtete Effekt nicht etwa durch die in der Aktivierung entstandenen Wasserstoffatome verursacht sei, wurde der folgende

1) Z. BAY und W. STEINER, Z. physikal. Ch., loc. cit.

Versuch ausgeführt (vgl. Fig. 5). Dem durch das Rohr R_1 strömenden Stickstoff wurde Wasserstoff beigemischt, der durch die Entladung E aktiviert werden konnte; die Düse D verhindert ein Zurückströmen des Stickstoffes in das Entladungsrohr. Um das Rohr R_1 wurde dann die Hilfsentladung H gelegt. Sie brannte zunächst in dem Gemisch von

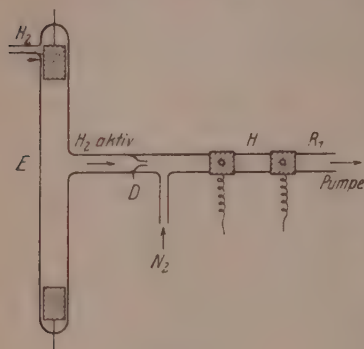


Fig. 5.

Wasserstoff- und Stickstoffmolekülen. Wurde nun der Wasserstoff durch Zünden der Entladung E aktiviert, also dem Gemisch der Moleküle einige Wasserstoffatome zugesetzt, so war dieselbe Änderung der Intensitätsverteilung zu beobachten, die oben als Nachweis für metastabile Moleküle beschrieben worden war.

Diesem Kontrollversuch kommt nun eine ganz prinzipielle, über dieses bestimmte Beispiel hinausgehende Bedeutung zu. Er zeigt nämlich, dass die für die früheren

Schlüsse grundlegende Voraussetzung über die Erhaltung der ursprünglichen Verteilung der Elektronengeschwindigkeiten im aktivierten Gas keineswegs zuzutreffen braucht. Der Einfluss der Wasserstoffatom lässt sich, will man nicht zu ganz gezwungenen Erklärungen greifen, nur durch eine Änderung des Gradienten in der positiven Säule und damit der Elektronengeschwindigkeiten deuten.

Der empfindliche Einfluss kleiner Fremdgasmengen auf den Gradienten der positiven Säule ist ja hinreichend bekannt¹⁾. Schlüsse an der Änderung der Intensitätsverteilung im Spektrum der Hilfsentladung auf neue Produkte sind also stets mit einer gewissen Mehrdeutigkeit behaftet. Gewiss sind im vorliegenden Falle die Verhältnisse durch den Wasserstoffzusatz etwas kompliziert, jedoch ist wohl aus unseren früheren Versuchen mit Bombenstickstoff und aus den Versuchen KAPLANS kaum ein eindeutiger Schluss möglich, zeigen doch die in Abschn. III. 1. a. beschriebenen Versuche über das Verhalten der NO -Banden deutlich, dass auch hier die Zusammensetzung des Gases (eventuell durch die Gegenwart von Sauerstoffatomen) sich ändert. Wir möchten daher ganz allgemein darauf hinweisen, dass die

¹⁾ WIEN-HARMS, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XIII, 3. SEEGER und MIERDEL, Glimmentladung, S. 503 bis 504. 1929.

Methode der Hilfsentladung in ihrer Leistungsfähigkeit auf den Nachweis ganz neu auftretender Linien, vor allem wohl von Atomen begrenzt ist. Schlüsse aus Veränderung der Intensitätsverteilung innerhalb eines zu einem bestimmten Träger gehörigen Spektrums dürften — wie gezeigt — in den seltensten Fällen frei von Mehrdeutigkeit sein. Wir lassen es dahin gestellt, ob es nicht vielleicht durch sehr mühselige quantitative Untersuchung doch möglich sein würde, das KAPLANSche Kriterium in seiner abgeänderten Form aufrechtzuerhalten. Statt dessen haben wir nach einem anderen Kriterium gesucht, das im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

2. Auffindung der metastabilen Moleküle.

a) Beschreibung der *Hg*-Lumineszenzversuche in aktivem Stickstoff, teilweise Anregung des *Hg*-Spektrums bis zu 8 Volt.

Wie die Versuche von RUARK, FOOTE, RUDNICK und CHENAULT¹⁾ und die von OKUBO und HAMADA²⁾ zeigen, wird *Hg*-Dampf durch aktivierten Stickstoff zu Lumineszenz angeregt. Für die Untersuchung dieser Lumineszenz wurde von uns die folgende Versuchsanordnung benutzt: Der Stickstoff wird in dem Entladungsrohr *E* aktiviert und in einem Strom von etwa 6 m/sec bei einem Druck von 0.5 bis 1 mm *Hg* durch ein Rohr *R* von 150 cm Länge abgesaugt. Dieses Rohr ist an seinem vorderen Ende durch ein kurzes rechtwinklig angesetztes Ansatzrohr (*W*) mit der Mitte von *E* verbunden, am hinteren Ende auf ähnliche Weise an eine Hochvakuumpumpe angeschlossen, an seinen beiden Enden ist es durch aufge kittete Quarzplatten abgeschlossen. Rechtwinklig zu *W* steht am Rohre *R* ein kleiner Ansatz *A*, der mit *Hg* gefüllt wurde (Fig. 6). Die Beobachtung des Nachleuchtens wurde „end on“ durch Anvisieren des vorderen Fensters vorgenommen. Bei geeigneten Aktivierungsbedingungen (vgl. Abschn. IV) ist das ganze Rohr *R* von einem kräftigen goldgelben Nachleuchten erfüllt. Setzt man nun dem nachleuchtenden Stickstoff Quecksilber zu, so wird die Farbe des Nachleuchtens

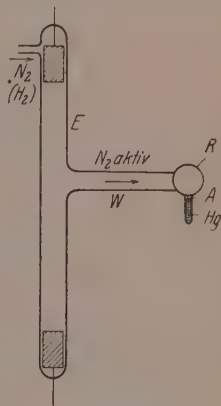


Fig. 6.

¹⁾ A. E. RUARK, P. D. FOOTE, P. RUDNICK und R. L. CHENAULT, J. opt. Soc. Am. 14, 17. 1927. ²⁾ J. OKUBO und H. HAMADA, Phil. Mag. 5, 372. 1928.

in charakteristischer Weise in einen fahl-weisslichen Ton verwandelt. Es sei besonders darauf hingewiesen, dass sich diese Veränderung des Nachleuchtens nicht nur auf die Nachbarschaft des *Hg*-Gefässes *A* beschränkt, sondern im ganzen Rohre seiner ganzen Länge nach zu beobachten ist, das überall mit *Hg*-Dampf von etwa 10^{-3} mm erfüllt ist, der von *A* im Gasraum mitgeführt wird. Die genauere spektroskopische Untersuchung zeigt, dass durch den Quecksilberzusatz die Nachleuchtbanden geschwächt werden und das *Hg*-Spektrum angeregt wird. Bei lang ausgedehnten Belichtungszeiten sind die folgenden Linien zu beobachten:

Tabelle 3.

Wellenlänge in Å	Übergang	Intensität
2536.52	$2^3P_1 - 1^1S_0$	30
2653.68	$4^3D_{1,2} - 2^3P_1$	0
2893.60	$3^3S_1 - 2^3P_1$	0
2967.28	$3^3D_1 - 2^3P_0$	5
3025.62	$4^3D_{1,2} - 2^3P_2$	3
3125.66	$3^3D_2 - 2^3P_1$	5
3131.56	$3^3D_1 - 2^3P_1$	6
3341.48	$3^3S_1 - 2^3P_2$	2
3650.15	$3^3D_3 - 2^3P_2$	8
3654.83	$3^3D_2 - 2^3P_2$	5
3662.88	$3^3D_1 - 2^3P_1$	1
4046.56	$2^3S_1 - 2^3P_0$	6
4358.34	$2^3S_1 - 2^3P_1$	7
5460.74	$2^3S_1 - 2^3P_2$	} Visuell beobachtet
5790.66	$3^1D_2 - 2^1P_1$	
5769.60	$3^3D_2 - 2^1P_1$	

Die höchsten im aktiven Stickstoff noch angeregten Terme sind also in Übereinstimmung mit OKUBO und HAMADA die 4^3D -Terme deren Anregungsenergie 9.58 ± 0.07 Volt beträgt. Die geschätzte Intensitätsverteilung des Lumineszenzspektrums, die in der dritten Spalte der Tabelle angegeben ist, weicht von der eines in einer *Hg*-Bogenlampe zu beobachtenden Spektrums erheblich ab. Die Resonanzlinie 2537 Å ist sehr stark, die höchsten Terme 4^3D und 3^3S sind nur ganz schwach angeregt.

Eine kleine theoretische Überlegung zeigt, dass die Anregung des emittierten *Hg*-Lumineszenzspektrums nicht durch eine einzige Art von Anregungsprozessen verursacht zu sein braucht. Wir gehen aus von der Kenntnis der im aktiven Stickstoff vorhandenen Produkte und

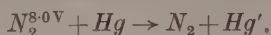
ragen, welche Prozesse zwischen ihnen und dem Hg -Dampf verlaufen können, deren Energieabgabe 9.58 Volt nicht überschreitet. Das Vorhandensein von Atomen im aktivierten Stickstoff ist nachgewiesen durch Versuche von WREDE und von BAY und STEINER, die Gegenwart metastabiler Atome folgt aus Lumineszenzversuchen von CARIO und KAPLAN¹⁾ im dunklen aktiven Stickstoff. Die Gegenwart metastabiler Moleküle im A -Zustand (8.0 ± 0.3 Volt) folgt aus allgemeinen Überlegungen über den Aufbau des Stickstoffspektrums und über die Nachleuchtprozesse²⁾, ferner aus Versuchen von Frl. SPONER³⁾, der es trotz sehr langer Expositionszeiten nicht gelungen ist, ein Spektrum im Nachleuchten festzustellen, das dem Übergang vom A -Zustand zum Grundzustand entspricht. Weiterhin ist nach den Analysen des Nachleuchtspektrums von CARIO und KAPLAN⁴⁾ auch das Vorhandensein ebensymmetrisiert habender metastabiler Moleküle zu erwarten, die sich noch im siebenten, achten und neunten Schwingungsquantenzustand befinden und dementsprechend 1.14 bis 1.43 Volt mehr besitzen als im A -Zustand. Mit der oberen Grenze für die bei dem Anregungsvorgang übertragene Energie scheinen nun die folgenden Prozesse verträglich zu sein:

1. Die Rekombination zweier Stickstoffatome im Dreierstoss mit Hg :



hierbei wäre zwar der Wert der Dissoziationsenergie D etwas grösser anzunehmen als man in letzter Zeit aus Bandenspektren gefolgert hat ($D = 9.2$ Volt).

2. Zusammenstoss eines metastabilen Moleküls, das sich im A -Zustand befindet mit einem Hg -Atom unter Anregung des letzteren auf Kosten der Energie des metastabilen Zustandes:



3. Zusammenstoss eines metastabilen Moleküls, das eben ausgetraht hat und sich noch im Schwingungszustand $n = 7$ bis 9 befindet, mit einem Hg -Atom unter Abgabe seiner Energie, die zwischen 9.2 und 9.43 ± 0.3 Volt liegt.

Sehen wir zunächst von dem dritten Prozess sowie von mit der Hg - N_3 -Bildung zusammenhängenden Prozessen ab, deren Vorkommen weiter unten diskutiert werden soll, so können natürlich die Prozesse

¹⁾ G. CARIO und J. KAPLAN, Z. Physik 58, 769. 1929. ²⁾ G. CARIO und

J. KAPLAN, Nature 121, 906. 1928. ³⁾ H. SPONER, Z. Physik 41, 611. 1927.

⁴⁾ G. CARIO und J. KAPLAN, Z. Physik 58, 769. 1929.

1 und 2 nebeneinander verlaufen, ohne dass man im Lumineszenzspektrum etwas davon merken würde, da ja der mehr Energie liefernde Prozess 1 den weniger Energie liefernden völlig verdeckt. Die Möglichkeit, den Prozess 2 durch die Anregung des *Hg*-Spektrums nur bis zu den Termen der Energie ≤ 8 Volt nachzuweisen, besteht erst dann, wenn es gelingt durch geeignete experimentelle Bedingungen die Prozesse 1 entweder ganz oder doch wesentlich stärker zu unterdrücken, als die Prozesse 2.

Der Weg, auf dem sich diese experimentellen Bedingungen realisieren liessen, war folgender:

Bei den bisher beschriebenen Lumineszenzversuchen wurde Bombenstickstoff, entweder rein oder mit Zusatz von etwa 2 % H_2 oder Wasserdampf durch eine kapazitive Entladung von $\frac{1}{2} \mu F$ aktiviert; man erhält so einen sehr kräftig nachleuchtenden Stickstoff. Aktiviert man mit einer gewöhnlichen Gleich- oder Wechselstromentladung von 100 bis 300 Milliamp. Stromstärke, so leuchtet, wie schon STRUTT beobachtete, das angeregte Gas ganz schwach nach. Bei H_2 -Zusatz blieb ein derartiges Nachleuchten jedoch aus, statt dessen war in der Nachbarschaft des mit *Hg* gefüllten Ansatzes ein schwaches, aber deutliches grünes Lumineszenzphänomen wahrzunehmen. Die visuelle Beobachtung des Spektrums liess ein schwach kontinuierliches Leuchten erkennen, das im Rot beginnt, bis ins Blau reicht und im Blaugrüner sein Maximum hat. Ausserdem war die vom 2^3S -Niveau (7.7 Volt) ausgehende grüne *Hg*-Linie 5461 Å deutlich zu erkennen, während die von den höheren 3^3D - und 3^1D -Niveaus (etwa 8.7 Volt) ausgehende gelben *Hg*-Linien fehlten. Die 5 bis 10 Stunden belichteten Aufnahme der Lumineszenzerscheinung mit dem Quarzspektrographen zeigten ein völlig geändertes *Hg*-Lumineszenzspektrum. Ausser der Resonanzlinie sind nur die vom 2^3S -Niveau ausgehenden Übergänge $2^3S_1 - 2^3P_1$ (4358 Å) und $2^3S_1 - 2^3P_0$ (4046 Å) vorhanden. Die Anregung des *Hg*-Leuchtens erscheint mit der Anregungsenergie des 2^3S_1 -Terms von 7.7 Volt völlig abgeschnitten zu sein. Es ist daher zu vermuten, dass durch die geänderten Anregungsbedingungen: den kleinen Wasserstoffzusatz bei der milden Anregung in der positiven Säule, der oben gesuchte Effekt zu erhalten ist.

Um diese Vermutung sicher zu stellen, wurden die Versuche über die *Hg*-Lumineszenz in aktiviertem Stickstoff unter Zusatz von Wasserstoff systematisch weitergeführt, um die möglichst günstigen Bedingungen für das Auftreten des Effektes festzustellen.

Nach dem oben beschriebenen Versuch sind in dem nicht nachleuchtenden Stickstoff, der unter Zusatz von 2% Wasserstoff mit gewöhnlichem hochgespanntem Wechselstrom aktiviert wird, aktive Produkte enthalten, deren Energie zwischen 7·7 und 8·7 Volt liegt. Als besonders beachtenswert erscheint uns — wie sich in der theoretischen Diskussion ergeben wird, dass dieses 8-Volt-*Hg*-Leuchten nicht das ganze Vereinigungsrohr erfüllt, wie bei dem 9·58-Volt-Leuchten, es setzt sich vielmehr, am *Hg*-Ansatz von *R* beginnend nur einige Zentimeter in der Richtung des Gasstromes im Rohre *R* fort.

Wurde der Wasserstoffzusatz gesteigert, so wurde — wie visuelle Beobachtungen zeigten — die grüne *Hg*-Linie schwächer und verschwand schliesslich ganz, das Kontinuum dagegen erheblich stärker. Letzteres erreichte seine Hauptintensität bei H_2 -Zusätzen zwischen 40 und 60%. Geht man mit dem H_2 -Zusatz noch höher, so geht das Kontinuum zurück, und es beginnen (nur an der *Hg*-Oberfläche) die bereits von BONHOEFFER beschriebenen blau-violetten *HgH*-Banden zu erscheinen, die schliesslich bei 100% H_2 , also in reinem aktivierten Wasserstoff allein übrig bleiben. Aus dieser verschiedenen Abhängigkeit des Quecksilberleuchtens und des kontinuierlichen Leuchtens von dem Wasserstoffzusatz ist zu entnehmen, dass die beiden Spektren offenbar verschiedenen Vorgängen ihre Anregung verdanken.

Besonders lichtstark erhält man die 8-Volt-*Hg*-Lumineszenz in der folgenden Weise:

Der Stickstoff wird durch eine kondensierte Entladung mit $\frac{1}{2} \mu F$ Kapazität aktiviert, er leuchtet kräftig nach und gibt das oben beschriebene *Hg*-Spektrum bis 9·58 Volt. Setzt man nun dem Stickstoff 5 bis 20% Wasserstoff zu, so wird das reguläre Stickstoffnachleuchten auf einen sehr kleinen Bruchteil geschwächt, während gleichzeitig das *Hg*-Lumineszenzspektrum neben dem schwachen Kontinuum fast nur noch die Linien enthält, die vom 2^3S -Term ausgehen. Zur Veranschaulichung ist die Fig. 7 beigegeben; *a* ist das *Hg*-Lumineszenzspektrum im nachleuchtenden Stickstoff, *b* das *Hg*-Lumineszenzspektrum bei gleicher Kapazität ($\frac{1}{2} \mu F$) in der aktivierenden Entladung mit Zusatz von 20% H_2 . Beide Spektren sind gleich lange (8 Minuten) belichtet. Aus den Aufnahmen ist zweierlei zu ersehen:

1. Die Intensitätsänderung innerhalb des *Hg*-Spektrums: bei *a* ist die Intensität der verschiedenen Linien so, wie in der Tabelle 3 angegeben, bei *b* dagegen ist die Linie $2^3S_1 - 2^3P_1$ (4358 Å) nach der Resonanzlinie am stärksten, dann folgt die von demselben Niveau aus-

gehende $2\ ^3S_1 - 2\ ^3P_0$ (4046 Å), von höheren Termen ist nur eine Spur der Linie $3\ ^3D_3 - 2\ ^3P_2$ (3650 Å) zu erkennen, die im Falle *a* die stärkste nach der Resonanzlinie ist. In diesem Zusammenhang sei noch einmal darauf hingewiesen, dass im Gegensatz zu der Anregung mit Gleich- und Wechselstrom bei den eben beschriebenen Versuchsbedingungen das Nachleuchten nicht ganz ausgelöscht war.

2. Ist die gesamte Intensität der Leuchterscheinung im Falle des 8-Volt-Spektrums deutlich kleiner als im Falle des 9·58-Volt-Spektrums.

Bei beiden Arten der elektrischen Anregung wurde versucht, den Wasserstoff durch andere Zusatzgase zu ersetzen; durch Sauerstoff und Argon. Bei Sauerstoffzusatz wurde das reguläre *Hg*-Lumineszenzleuchten stark geschwächt durch sekundäre Reaktion zwischen *Hg* und O_2 . Mit Argon konnte mit der gewöhnlichen Anregung nur eine



Fig. 7. (Vgl. Text.)

ganz schwache, mit der kapazitiven die gewöhnliche 9·58-Volt-*Hg*-Lumineszenz nachgewiesen werden. Die Wirkung des H_2 -Zusatzes ist also eine spezifische.

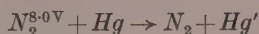
Sie besteht in einem bereits zum Teil in der erzeugenden Entladung stattfindenden Verbrauch der gebildeten Stickstoffatome durch gleichzeitig in der Entladung mitgebildete Wasserstoffatome unter Bildung von Ammoniak, wie in einer demnächst erscheinenden Arbeit von STEINER¹⁾ über die chemischen Reaktionen zwischen *H*, *N*, H_2 und N_2 gezeigt wird.

In Abschn. IV werden wir sehen, dass der Wasserstoffzusatz ausserdem noch die elektrischen Anregungsbedingungen verändert.

Im Sinne der früheren Überlegung ist es möglich, die gefundene Anregung der Lumineszenz so zu deuten, dass durch den Verbrauch der *N*-Atome durch *H*-Atome zu Ammoniak der Prozess 1, die 9·58 Volt

¹⁾ W. STEINER, Z. Elektrochem. **36**. 1930.

liefernde Rekombination der Atome, unterdrückt und damit der Prozess 2:



freigelegt wird (vgl. Abschn. V).

Das Vorhandensein chemischer Reaktionen zwischen N und H legt aber die Frage nahe, ob die Anregung des Hg -Spektrums bis zu dem 2^3S -Term nicht etwa durch chemische Prozesse zwischen Stickstoff und Wasserstoff verursacht sein könnte. Um diese Frage zu entscheiden, haben wir besondere Kontrollversuche angestellt, bei denen sowohl Stickstoff als auch Wasserstoff getrennt aktiviert und später in einem mit Hg -Dampf erfüllten Mischungsraum vereinigt werden konnten.

b) Kontrollversuche.

Die Kontrollversuche gingen von der folgenden Überlegung aus: Bringt man in einen Raum, den Mischungsraum, in beliebiger Weise aktivierten Stickstoff mit Wasserstoffmolekülen oder Wasserstoffatomen (die durch getrennte Aktivierung des H_2 gewonnen werden) zusammen, so werden gewisse Reaktionen zwischen den verschiedenen Gebilden der aktivierten Gase einsetzen. Ist gleichzeitig in diesem Mischungsraum Hg -Dampf vorhanden, so ist es möglich, dass die dort stattfindenden Reaktionen zur Lumineszenz des Hg -Dampfes, vor allem zur Anregung und Emission des 8-Volt-Lumineszenzspektrums Anlass geben. Findet man bei allen möglichen Kombinationen der aktivierten Gase den letzteren

Effekt nicht, so ist es als sehr unwahrscheinlich zu bezeichnen, dass er durch eine chemische Reaktion verursacht sein soll.

Zur experimentellen Durchführung dieses Gedankens benutzen wir die folgende Versuchsanordnung (Fig. 8):

Ein etwa 20 cm langes und 25 mm weites Rohr M ist an seinem einen Ende mit einer Quarzplatte verschlossen, das andere Ende führt zur Pumpe; es trägt seitlich zwei horizontale Ansätze, die zu

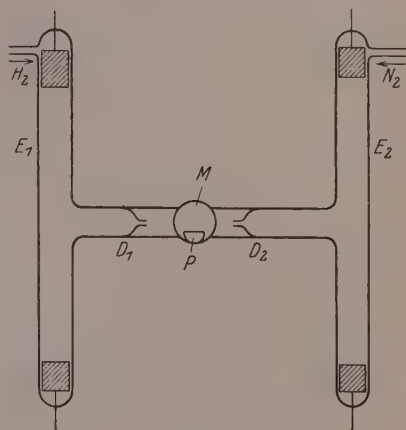


Fig. 8.

den Mitten der gleichweiten, etwa 150 cm langen Entladungsröhren E_1 und E_2 führen. Zwischen M und E_1 bzw. E_2 befindet sich je eine 5 mm weite Düse: D_1 und D_2 . Diese Düsen zerlegen die Apparatur in drei Teile: den Wasserstoffraum (links), den Mischungsraum M (Mitte), den Stickstoffraum (rechts). Sie haben den Zweck, eine Vermischung der Gase in den Entladungen selbst zu verhüten. Dass ein solches Vermischen wirklich nicht stattfand, wurde während der Versuche stets durch spektroskopische Kontrolle der beiden Entladungen sichergestellt. In M ist ein mit Hg gefülltes Porzellanschiffchen P eingeführt. Während der Versuche strömt in das Rohr E_1 ständig ein Strom von H_2 , in das Rohr E_2 ein solcher von N_2 hinein, die beiden Gasströme vereinigen sich in M und werden von dort gemeinsam abgesaugt.

Der Wasserstoff wird aus einer Bombe entnommen, zur besseren Aktivierung mit Wasserdampf gesättigt und tritt nach zweimaliger Druckreduktion mit dem Versuchsdruck von 0.3 bis 1 mm Hg in E_1 ein. Ebenso wird der Stickstoffstrom einer Bombe entnommen und sein Druck auf die Versuchsdrucke reduziert; da hier kein Wasserdampf zugesetzt wurde, konnte der Gasstrom vor dem Eintritt in E_2 noch durch Ausfrieren in flüssiger Luft gereinigt werden.

Mit dieser Versuchsanordnung liessen sich nun im Mischungsraum die folgenden Gaskombinationen herstellen:

1. H_2 wird allein aktiviert: in M befinden sich H_2 , H , N_2 und Hg .
2. N_2 wird allein aktiviert: in M befinden sich H_2 , N_2 , aktiver Stickstoff und Hg .
3. H_2 und N_2 werden beide aktiviert: in M befinden sich H_2 , H , N_2 , aktiver Stickstoff und Hg .

Die im Mischungsraum gemachten Beobachtungen über das Hg -Lumineszenzleuchten sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Aus dieser Zusammenstellung sind eine Reihe wichtiger Ergebnisse zu entnehmen:

Die Versuchsgruppe 1 zeigt, dass ein Zusatz von Stickstoffmolekülen, die im aktiven Wasserstoff auftretende Anregung der HgH -Banden nicht stört. Das Zusammentreffen von Wasserstoffatomern und Stickstoffmolekülen gibt auch keinen Anlass zu irgendwelchen neuen Lumineszenzerscheinungen mit dem Hg -Dampf.

Die Versuchsgruppe 2 lässt erkennen, dass ein Zusatz von molekularem Wasserstoff weder die mit aktivem Stickstoff und Hg -Dampf

Tabelle 4. *Hg*-Luminescenz im Mischungsraum.

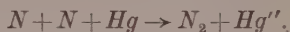
Art der Aktivierung	Lumineszenzerscheinungen
1. H_2 allein aktiviert durch eine Wechselstromentladung von 120 Milliamp.	Schwach violettes Leuchten von <i>HgH</i> nur über der Quecksilberoberfläche
2. N_2 allein aktiviert durch eine kondensierte Entladung $\frac{1}{2} \mu F$.	Im N_2 -Raum starkes gelbes Nachleuchten; im <i>M</i> -Raum schwächeres, verfärbtes Nachleuchten; visuelle spektroskopische Beobachtung zeigt die normalen N_2 -Nachleuchtbanden, die grüne und die beiden gelben <i>Hg</i> -Linien
3. H_2 und N_2 aktiviert (wie oben).	Reguläres Nachleuchten im N_2 -Raum, grünes Kontinuum im <i>M</i> -Raum, keine <i>Hg</i> -Linien.
a) Reichlicher Wasserstoffstrom $N_2 : H_2 \sim 1 : 1$,	Reguläres Nachleuchten im N_2 -Raum, im <i>M</i> -Raum erscheinen mit abnehmender Wasserstoffzufuhr die regulären N_2 -Nachleuchtbanden zusammen mit der grünen <i>Hg</i> -Linie und mit Spuren der gelben.
b) Schwache Wasserstoffzufuhr.	

stattfindenden Lumineszenzphänomene merklich stört, noch zu neuartigen Veranlassung gibt.

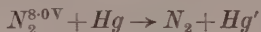
Wir können daher für das Folgende die Gegenwart der Wasserstoff- und Stickstoffmoleküle, die nur als Verdünnungsmittel wirken, vernachlässigen. Von wesentlichem Einfluss aber ist, wie die Versuchsgruppe 3 ergibt, die Gegenwart von Wasserstoffatomen.

Bei einem so reichlichen Zusatz von aktivem Wasserstoff, dass alles reguläre N_2 -Nachleuchten ausgelöscht, also die Stickstoffatome im Raume *M* durch Reaktion mit *H*-Atomen vollständig verbraucht werden, erhält man als Lumineszenzphänomen mit dem *Hg*-Dampf nur das grüne Kontinuum. Das deutet darauf hin, dass die Anregung des Kontinuums in irgendeiner Weise mit den chemischen Reaktionen zwischen Wasserstoff- und Stickstoffatomen zusammenhängt. Beschränkt man die Wasserstoffzufuhr, so treten die regulären Nachleuchtbanden zusammen mit der kräftigen grünen *Hg*-Linie und mit Spuren der gelben Linien auf. Das Auftreten der Nachleuchtbanden weist auf das Vorhandensein von Stickstoffatomen hin, so dass es sich bei dem mitauftretenden *Hg*-Leuchten um den 9.58-Volt-Effekt handeln muss. Vielleicht ist das Spektrum etwas in der Intensitätsver-

teilung im Sinne einer Schwächung der höheren Anregungsstufen verschoben; aber der eigentliche 8-Volt-Effekt, bei dem ein schwaches Kontinuum zusammen mit der grünen *Hg*-Linie allein ohne Nachleuchtbanden auftritt, ist nicht zu beobachten. Dieser Befund macht die Annahme sehr unwahrscheinlich, dass das 8-Volt-Spektrum durch chemische Reaktionen zwischen Wasserstoffatomen und aktivem Stickstoff angeregt wird. Man sollte doch gerade dann, wenn der Wasserstoffzusatz reichlich genug ist, um alle Stickstoffatome zu verbrauchen, wenn also das N_2 -Nachleuchten vollständig ausgelöscht wird, ein besonders deutliches Auftreten des 8-Volt-Spektrums erwarten. Unter solchen Bedingungen erhält man aber stets nur das kontinuierliche Leuchten. Die grüne Linie und Spuren der gelben treten dagegen immer erst dann auf, wenn ein Überschuss von freien Stickstoffatomen, der sich im gleichzeitig vorhandenen N_2 -Nachleuchten äussert, vorhanden ist. Die wahrscheinlichste Annahme für die Anregung des *Hg*-Dampfes unter diesen Bedingungen ist dann der früher erwähnte Prozess 1 (siehe S. 107):



Entsteht — wie oben vermutet (siehe S. 107) — das *Hg*-Lumineszenzspektrum durch verschiedene Anregungsprozesse, so ist seine Intensitätsverteilung abhängig von der relativen Häufigkeit der einzelnen Prozesse, die wieder von der Konzentration der die Prozesse bewirkenden Träger abhängt. Nimmt man an, dass der 8-Volt-Effekt tatsächlich durch den Prozess 2



zustande kommt, so wird die Intensitätsverteilung im *Hg*-Lumineszenzspektrum sich verschieben, wenn sich das Verhältnis von metastabilen Molekülen zu Stickstoffatomen verschiebt. Das letztere Verhältnis ist bei den obigen Versuchen bedingt, einmal durch die Zusammensetzung der aus der Düse D_2 in M eintretenden Mischung (es wird durch die elektrischen Anregungsbedingungen bestimmt), dann durch den Verbrauch an Stickstoffatomen durch die Wasserstoffatome im Mischungsraum. Wenn sich also bei Zusatz von wenig Wasserstoff (Versuchsgruppe 3b) die Intensitätsverteilung im *Hg*-Spektrum etwas zugunsten der 7.7-Volt-Terme verschoben hat, wie aus den Beobachtungen hervorzugehen scheint, so würde das bedeuten, dass sich das Verhältnis der metastabilen Moleküle zu den Atomen etwas zugunsten der ersteren verschoben hat. Es sei auf diese Folgerung hier nur m

Zusammenhang mit der Beobachtung hingewiesen. Die ausführliche Diskussion ist erst möglich, wenn wir auch die elektrischen Anregungsbedingungen besser übersehen können, deren Einfluss im folgenden Abschnitt näher untersucht wird.

IV. Die elektrischen Anregungsbedingungen für die aktivierende Entladung.

Während die Aktivierung von Wasserstoff und Sauerstoff, die in einer Zersetzung der Gase in Gemische von Molekülen mit einer hohen Prozentzahl von Atomen besteht, leicht auszuführen ist — es genügt eine gewöhnliche Wechselstromentladung von 100 bis 200 Milliamp. —, bestehen für die Aktivierung des Stickstoffes grössere Schwierigkeiten. Bei den im allgemeinen üblichen Anregungen durch schwach kondensierte Entladungen oder durch die elektrodenlose Ringentladung erhält man nur einige Prozente Stickstoffatome. Erst in der letzten Zeit ist es WREDE¹⁾ und unabhängig davon BAY und STEINER²⁾ gelungen, atomreichen aktiven Stickstoff herzustellen.

Für die Erzeugung von atomreichem Stickstoff müssen zwei Gesichtspunkte beachtet werden:

1. folgt aus Elektronenstossversuchen an Stickstoffmolekülen, dass eine direkte Dissoziation des Moleküls in Atome mit der Dissoziationsenergie von etwa 9·5 Volt nicht möglich ist. Der Zerfall erfolgt vielmehr immer über höhere Energiestufen des Moleküls, im wesentlichen über die erste Anregungsstufe des Moleküls. So findet nach KONDRATJEW³⁾ und HOGNESS und LUNN⁴⁾ der Zerfall in $N + N^+$ bei 24 Volt statt. Aus Versuchen von MERTON und PILLEY⁵⁾ ergibt sich, dass metastabile He -Atome von 19·8 und 20·5 Volt eine Zerspaltung des Stickstoffmoleküls bewirken können, während metastabile Ar -Atome dazu nicht in der Lage sind, wenn sie auch die Energie von 11·5 Volt besitzen, die die Dissoziationsenergie wesentlich übersteigt. In Übereinstimmung mit diesen Tatsachen findet man in der positiven Säule einer Stickstoffentladung, wo die erste und zweite positive Gruppe stark, die vierte positive Gruppe (14·8 Volt) schwach und die negative Gruppe von N_2^+ (etwa 20 Volt) nur spurenweise angeregt werden, keine Atomlinien. Im negativen Glimmlicht dagegen, wo die Hauptintensität

¹⁾ E. WREDE, Z. Physik 54, 53. 1929.

²⁾ Z. BAY und W. STEINER, Z.

Elektrochem. 35, 733. 1929.

³⁾ V. KONDRATJEW, Z. Physik 38, 346. 1926.

⁴⁾ T. R. HOGNESS und E. G. LUNN, Physic. Rev. 26, 792. 1925.

⁵⁾ T. R. MERTON und J. K. PILLEY, Pr. Roy. Soc. (A) 107, 411. 1925.

des Bandenspektrums in den Banden von N_2 liegt, treten auch die Funkenlinien des N -Atoms auf. Weiterhin findet HERZBERG¹⁾ die roten Bogenlinien des Stickstoffatoms in der elektrodenlosen Ringentladung nur bei kräftiger Anregung (grosse Funkenstrecke, nicht zu grosser Druck) und zeigt gleichzeitig, dass ihr Auftreten für ein kräftiges Nachleuchten und damit für die Anwesenheit von Stickstoffatomen eine notwendige Bedingung ist. Um also eine grosse Ausbeute an Atomen zu bekommen, ist eine grosse mittlere Elektronengeschwindigkeit (über 20 Volt) für die Anregungsvorgänge erforderlich.

Eine grosse Elektronengeschwindigkeit reicht aber allein nicht aus, denn es ist

2. bekannt, dass bereits eine schwache Entladung das Nachleuchten auslöscht, was vermuten lässt, dass die Entladung irgendwie die Stickstoffatome vernichtet. Durch Messung der Atomkonzentration ist es vor kurzem WREDE²⁾ tatsächlich gelungen, nachzuweisen, dass eine schwache, der aktivierenden Stossentladung überlagerte Wechselstromentladung die Atomkonzentration herabsetzt, also eine vermehrte Rekombination der Atome herbeiführt. Dasselbe zeigen die von uns früher (vgl. S. 96) angegebenen Versuche, nach denen parallel mit dem Nachleuchten auch die in der Hilfsentladung nachgewiesenen Bogenlinien durch eine schwache Entladung geschwächt werden.

Um also Stickstoffatome in hoher Konzentration zu erhalten, braucht man grosse mittlere Elektronengeschwindigkeiten und eine geeignete Form für die Stromkurve der aktivierenden Entladung. Um

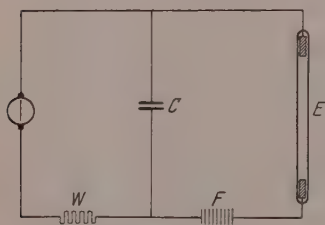


Fig. 9.

die Faktoren ausfindig zu machen, die am besten eine Erfüllung dieser beiden Forderungen gestatten, wird im folgenden die Eigenschaft der üblichen kondensierten Entladung eingehender untersucht.

Die Versuchsanordnung besteht aus dem eigentlichen Entladungskreis, der sich aus Entladungsrohr E , Funkenstrecke F (WIENSche Löschfunkenstrecke) und der Kapazität C zusammensetzt, und dem Aufladekreis. Durch den Aufladekreis wird der Kondensator auf ein solches Potential geladen, dass die Funkenstrecke durchbricht. Der Kondensator entlädt

¹⁾ G. HERZBERG, Z. Physik 49, 512. 1928.

²⁾ E. WREDE, loc. cit.

ich dann in einem Stromstoss durch den Entladungskreis. Es werden Kapazitäten von einigen 1000 cm bis zu $8 \mu\text{F}$ benutzt. Die Aufladung der Kapazität erfolgte bis $1 \frac{1}{2} \mu\text{F}$ mit einem Wechselstromtransformator. Die Mindestzahl der Stösse war dann bei 50 periodischem Wechselstrom zu 10^2 sec festgelegt. Eine solche grosse Stosszahl würde bei grösseren Kapazitäten unvermeidlich zu einer Überlastung der Röhre führen. Bei grösseren Kapazitäten wurde daher mit hochgespanntem Gleichstrom über einen Widerstand (W) aufgeladen. Die Stösse dieses Widerstandes bestimmte die Aufladegeschwindigkeit der Kondensatoren und damit die Stosszahl. Diese Anordnung erwies sich auch bei kleineren Kapazitäten als geeignet, wenn die Stosszahl variiert werden sollte.

Wir untersuchen zunächst, wie sich das Spektrum der aktivierenden Entladung, also die Anregungsvorgänge, mit der Grösse der Kapazität ändert. Die spektroskopische Beobachtung der aktivierenden Entladung bei etwa 1 mm Hg -Druck zeigt, dass die positive Säule sich mit steigender Kapazität immer mehr dem negativen Glimmlicht nähert. Während in der gewöhnlichen Wechsel- oder Gleichstromentladung die Hauptintensität in der ersten positiven Gruppe liegt, schiebt sie bei $1 \frac{1}{2} \mu\text{F}$ ganz in die negative Gruppe von N_2^- . Bei $2 \mu\text{F}$ tritt das Bandenspektrum schon stark zurück, und das Funkenspektrum von N^- erscheint; bei ganz grossen Kapazitäten ($8 \mu\text{F}$) ist das Bandenspektrum schliesslich ganz verschwunden und nur noch das Funkenspektrum vorhanden (vgl. Fig. 10).

Aus der Veränderung des Spektrums ist zu ersehen, dass die mittlere Elektronengeschwindigkeit mit wachsender Kapazität ansteigt, wodurch die Prozesse, die zum Zerfall des Stickstoffmoleküls führen, immer mehr bevorzugt werden. Bei Drucken von 1 bis 2 mm Hg und grossen Kapazitäten zieht sich die Entladung auf ein enges 3 bis 4 mm breites Band in der Mitte des Entladungsrohres zusammen, während der übrige Teil des 25 mm weiten Entladungsrohres von kräftigem blauen Nachleuchten erfüllt ist.

Es wurden ferner Versuche über die Zahl und Dauer der Stösse und über die maximale Intensität des Stromes im Entladungskreis geführt.

Die günstigste Zahl der Stösse ist natürlich abhängig von der Förderungsgeschwindigkeit, mit der das Gas durch die Apparatur geleitet wird. Wegen der desaktivierenden Wirkung des Stromes ist es günstig, wenn ein zweiter Stromstoss erst erfolgt, nachdem die im

ersten Stoss aktivierte Gasmenge abgesaugt ist. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 6 bis 10 m/sec und einer Länge der aktivierenden Gassäule von 1 m erwiesen sich 6 bis 10 Stösse/sec als geeignet. Diese Stosszahl ist immerhin noch so gross, dass in den Pausen die normale Rekombination noch keine erhebliche Zerstörung der aktiven Produkte bewirkt¹⁾.

Die Dauer der Stösse wurde durch Beobachtung der Leuchtwirkung mit einer von BAY²⁾ ausgearbeiteten stroboskopischen Methode, die als ein bequemer Ersatz für den rotierenden Spiegel verwendbar ist, ausgemessen. Sie liegt in der Grössenordnung von $2.5 \cdot 10^{-5}$ sec. Die effektive Stromstärke im Entladungskreis war in diesem Falle 10 Amp., in der Sekunde fanden 10^2 Stösse statt; da der einzelne Stoss nur die Zeitdauer von $2.5 \cdot 10^{-5}$ sec hat, so ergibt sich für die Stromstärke ein Mittelwert von 200 Amp. Die maximale Stromstärke kann aus diesen Versuchen nicht genau ermittelt werden, da die Form der Stromkurve unbekannt ist.

Die ausserordentlich grosse Stromstärke bewirkt, dass die Röhrencharakteristik der einer Bogenentladung entsprechen muss. Die Form der Stromkurve ist natürlich von besonderem Interesse, da man zur Vermeidung des Rekombinationseffektes für eine Stromstärke mit sehr steilem Abfall sorgen muss. Ohne nähere Kenntnis der Stromkurve, die noch besonders untersucht werden soll, haben wir durch Einschalten einer WIENSchen Löschfunkenstrecke, die ein schnelles Auslösen der Funken bewirkt, für eine möglichst grosse Steilheit des fallenden Teiles der Stromkurve gesorgt. Dies ist von besonderer Wichtigkeit, da die bei einem sanften Abfall länger auslaufenden Teile der Stromkurve mit kleiner Stromstärke nichts zur Aktivierung, aber viel zur Rekombination der Atome beitragen.

Das Auftreten der 8-Volt-Hg-Lumineszenz mit einer gewöhnlichen Entladung als aktivierender Entladung legt die Frage nahe, ob sie durch die Lumineszenzerscheinung wahrscheinlich gemachten metastabilen Moleküle aus der Entladung mitabgesaugt werden und welche die günstigsten Anregungsbedingungen für metastabile Moleküle sind. Sekundär entstehen metastabile Moleküle in der Entladung bei den bereits dort stattfindenden Rekombinationsprozessen. Sie müssen aber auch direkt bei den Emissionsprozessen entstehen, wie die folgende Überlegung zeigt:

¹⁾ E. WREDE, loc. cit.

²⁾ Erscheint demnächst in Z. Physik.

Der Endzustand der ersten positiven Gruppe des Stickstoffmolekülspektrums ist der metastabile *A*-Zustand, weiterhin sind die Endzustände der zweiten und vierten positiven Gruppe identisch mit dem

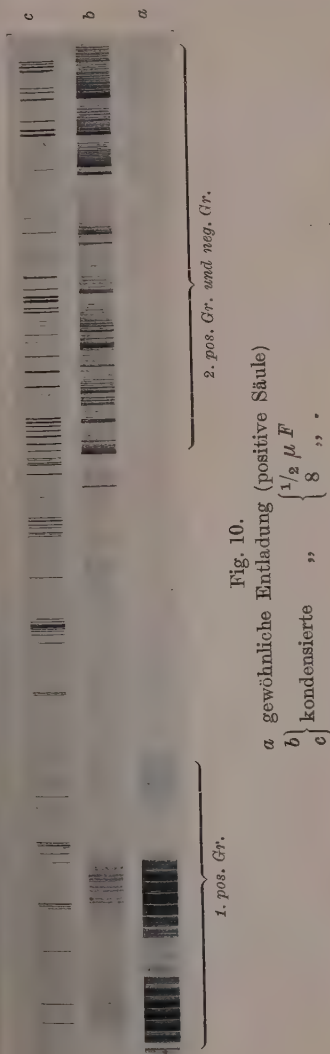


Fig. 10.

a) gewöhnliche Entladung (positive Säule)

b) kondensierte

c) kondensierte

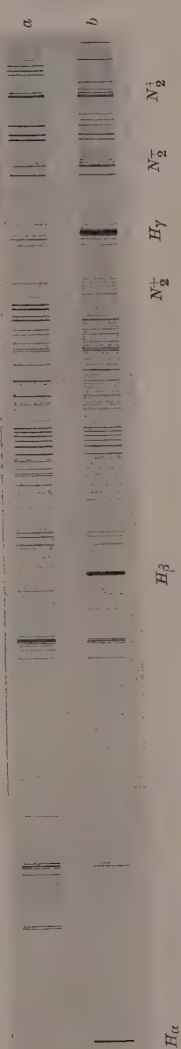


Fig. 11.

a) kondensierte Entladung
b) kondensierte Entladung
(Die nicht bezeichneten Linien gehören dem N^+ zu.)

reiner N_2
 $85\% N_2 + 15\% H_2$
 $2 \mu F$

Anfangszustand der ersten positiven Gruppe (vgl. Termschema, S. 97). Die Emission der zweiten und vierten positiven Gruppe führt also über die weitere Emission der ersten positiven Gruppe schliesslich auch zu dem metastabilen Zustand'. In einer gewöhnlichen Wechselstromentladung werden nun gerade diese positiven Gruppen, besonders die erste stark angeregt. Man sollte also in einer gewöhnlichen positiven Säule metastabile Moleküle erzeugen und wegen ihrer immerhin relativ gross zu erwartenden Lebensdauer¹⁾ in einem sehr schnellen Gasstrom aus der Entladung absaugen und dort nachweisen können. Voraussetzung ist, dass die metastabilen Moleküle durch die Entladung selbst nicht zerstört werden. Diese Voraussetzung dürfte aber kaum erfüllt, und die Zahl der abgesaugten metastabilen Moleküle sicherlich gering sein.

Es müsste sich aber die vorstehend beschriebene Methode der intermittierenden Stromstösse auch zur Anreicherung der metastabilen Moleküle eignen, wenn es gelingt, die mittleren Elektronengeschwindigkeiten so niedrig zu halten, dass das Zerschlagen der Moleküle herabgesetzt wird zugunsten der Prozesse, bei denen die Banden angeregt werden, ohne gleichzeitig die Form der Stromkurve zu verändern. Dies lässt sich durch die elektrischen Anregungsbedingungen schwer erreichen, da bei Grössen der Kapazität, wie sie für die oben als geeignet erwiesene Form der Stromkurve sich als nötig erwiesen haben, auch die mittlere Elektronengeschwindigkeit grosse Werte annimmt. Man kann aber durch Zusatz eines anderen Gases bei Erhaltung der Form der Stromkurve die Elektronengeschwindigkeit etwas herabsetzen. Hierzu erwies sich als geeignet eine Beimengung von 10 bis 20% Wasserstoff. Die Spektren der erzeugenden Entladung mit und ohne Wasserstoff (vgl. Fig. 11) zeigen deutlich, dass mit Wasserstoffzusatz die Banden stärker und die Funkenlinien schwächer sind. Der Wasserstoffzusatz bewirkt zwar in erster Linie ein Auslöschen des Nachleuchtens, indem die Stickstoffatome durch chemische Reaktionen verbraucht werden (vgl. S. 110), ausserdem aber setzt er auch die mittlere Elektronengeschwindigkeit in der erzeugenden Entladung etwas herab und verschiebt damit die Anregungsprozesse zugunsten derjenigen, die zur Emission der positiven Gruppen und damit zur Entstehung metastabiler Moleküle führen.

¹⁾ H. SPONER, loc. cit., S. 107.

Theoretische Diskussion, Zusammensetzung des aktiven Stickstoffs.

Ehe wir die theoretische Diskussion unserer Versuche beginnen, fassen wir die gefundenen experimentellen Ergebnisse kurz zusammen:

1. Durch Zusatz von *Hg*-Dampf wird das reguläre N_2 -Nachleuchten geschwächt, gleichzeitig wird das *Hg*-Spektrum bis zum 4 3D -Triett (9.58 Volt) angeregt.

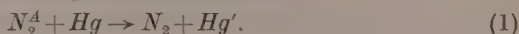
2. Bei Gegenwart von 15% Wasserstoff, der das N_2 -Nachleuchten fast ganz auslöscht, erhält man ein *Hg*-Lumineszenzspektrum mit völlig veränderter Intensitätsverteilung; die Anregung des Spektrums schneidet mit dem 2 3S -Term (7.7 Volt) ab, höhere Terme sind nur in Spuren zu beobachten. Durch besondere Kontrollversuche wird sichergestellt, dass dieses Spektrum nicht durch chemische Reaktionen zwischen aktivem Stickstoff und Wasserstoff angeregt wird.

3. Der Wasserstoffzusatz hat zwei Wirkungen:

a) eine spezifische chemische, den Verbrauch von Stickstoffatomen durch Wasserstoffatome,

b) setzt er die Elektronengeschwindigkeiten in der erzeugenden Entladung herunter.

Wir machen die Annahme, dass die Anregung des 7.7-Volt-*Hg*-Lumineszenzleuchtens durch metastabile Moleküle im *A*-Zustand dem folgenden Zweierstossprozess stattfindet:



Ohne zunächst nach der Entstehungsweise und dem Ort der Entstehung der metastabilen Moleküle zu fragen, lässt sich dann zeigen, dass ihr Vorhandensein am besten die Gesamtheit unserer Versuche auch in guter Übereinstimmung mit den übrigen Kenntnissen über den aktiven Stickstoff erklärt.

Da der 3 3D -Term (8.7 Volt) nicht mehr angeregt wird, muss die Energie des *A*-Zustandes zwischen 7.7 und 8.7 Volt liegen, ihren Wert kann man also angeben mit:

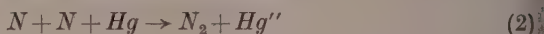
$$A = 8.2 \pm 0.5 \text{ Volt.}$$

Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der bisher für den *A*-Zustand angenommenen Energie von 8.0 ± 0.3 Volt¹⁾.

Für den bimolekularen Charakter des Prozesses scheint uns der früher angegebene Befund über die kurze räumliche Ausdehnung des 7.7-Volt-Leuchtens (vgl. S. 109) im Gegensatz zu dem 9.58-Volt-Leuch-

¹⁾ Vgl. den zusammenfassenden Bericht von H. O. KNESER, *Ergebn. d. exakt. Naturw.* 8, 229 bis 257. 1929.

ten, das sich auf die ganze Rohrlänge erstreckt, zu sprechen. Das letztere führen wir auf die Dreierstossreaktion

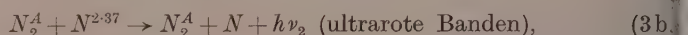
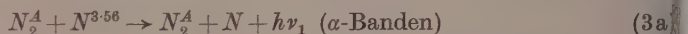


zurück.

Diese beiden Vorgänge überlagern sich und die Anregung durch die metastabilen Moleküle wird erst freigelegt und bemerkbar, wenn die Stickstoffatome durch Reaktion mit den Wasserstoffatomen weitgehend beseitigt sind. Diese experimentell gesicherte Annahme macht den spezifischen Charakter des Wasserstoffzusatzes gut verständlich.

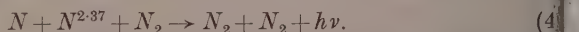
Auch die Abschwächung des regulären N_2 -Nachleuchtens bei Gegenwart von Hg -Dampf findet ihre Erklärung.

Nimmt man mit CARIO und KAPLAN¹⁾ für die Nachleuchtprozesse die folgenden Vorgänge an:



so wird das Nachleuchten sicher schwächer, wenn die Zahl der metastabilen Moleküle durch den Prozess (1) vermindert wird. Da es sich bei (3a) und (3b) um den Zusammenstoss mit metastabilen Atomen handelt, deren Konzentration sicherlich gering ist, dürften die Reaktionen (1) und (3a) und (3b) von gleicher Grössenordnung sein, was die deutlich wahrnehmbare Abschwächung gut verständlich macht.

Energetisch möglich ist auch der von BIRGE²⁾ angegebene Nachleuchtprozess:



Eine Abschwächung dieses Prozesses wäre ebenfalls verständlich, da nach (2) durch die Hg -Dampf-Luminescenz auch Stickstoffatom verbraucht werden. Ebenso wie es sich bei der Konkurrenz von (1) und (3) um zwei Reaktionen der gleichen Ordnung (bimolekular) handelt, so handelt es sich bei der Konkurrenz zwischen (4) und (2) um zwei trimolekulare Reaktionen. Diese sind auch von angenähert gleicher Grössenordnung; die kleine Konzentration von Hg in (2) gegenüber N_2 in (4) wird durch die sicherlich kleine Konzentration von $N^{2.37}$ ausgeglichen.

Da bei dem 9.58-Volt-Leuchten der 5 3D -Term (9.8 Volt) noch nicht, die 4 3D -Terme (9.5 Volt) dagegen angeregt werden, würde an

¹⁾ G. CARIO und J. KAPLAN, Z. Physik 58, 769. 1929.
Nature vom 1. Dezember 1928.

²⁾ R. T. BIRGE

im Prozess (1) für die Dissoziationswärme D des Stickstoffes der Wert von

$$D = 9.65 \pm 0.15 \text{ Volt}$$

ergibt. Dieser Wert erscheint gegenüber den letzten spektroskopischen Angaben (9.0 bis 9.2 Volt) um etwa 7 % zu gross.

Es ist daher hier am Platze eine energetisch mögliche, aber früher nicht erörterte Anregung (vgl. S. 107) des 9.58-Volt-Leuchtens zu berechnen.

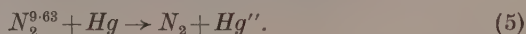
Ein Stickstoffmolekül, das eben die Nachleuchtbanden emittiert, befindet sich im siebenten bis neunten Schwingungsquantenzustand des A -Zustandes, seine Energie beträgt dann

$$A + 1.14 \text{ Volt}, \quad A + 1.29 \text{ Volt}, \quad A + 1.43 \text{ Volt},$$

der grösste Energiewert wäre also:

$$9.63 \pm 0.5 \text{ Volt},$$

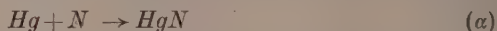
der gerade mit dem zu erwartenden gut übereinstimmt. Es wäre dann der die Hg -Lumineszenz der folgende Prozess möglich:



Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess ist aber gering, wenn man bedenkt, dass der Hg -Druck etwa nur 10^{-3} des N_2 -Druckes beträgt. Das metastabile Molekül trifft also 1000mal häufiger auf Hg -Moleküle, denen es seine Schwingungsenergie übertragen kann als auf Hg -Atome. Die meisten metastabilen Moleküle in hohen Schwingungszuständen werden ihre Schwingungsenergie schon verloren haben, ehe sie zum Stoss mit den Hg -Atomen kommen. Ferner wird bei Annahme des Prozesses (5) der Einfluss des Wasserstoffzusatzes nicht vernachlässigbar, es müsste seine Wirkung in einer Zerstörung der metastabilen Moleküle bestehen, die sich in höheren Schwingungszuständen befinden, während, wie der starke 7.7-Volt-Effekt zeigt, die metastabilen Moleküle im A -Zustand nicht vernichtet werden. Eine solche Wirkung wäre vielleicht noch zu verstehen, wenn es sich um die Wirkung von Wasserstoffmolekülen handeln würde, an die die Schwingungsenergie besonders gut übertragen werden könnte. Aus den Versuchen folgt aber, dass nur die Wasserstoffatome wirksam sind. Es müsste vielleicht die bevorzugte Zerstörung der 9.63-Volt- N_2 -Moleküle durch eine Energieübertragung auf die H -Atome bestehen; der tiefste Term von H liegt aber bei 10.15 Volt, einem Wert, der eben, wie die Reaktion (1) zeigt, gerade nicht mehr erreicht werden kann. Müssen wir, wozu uns die chemischen Tatsachen der NH_3 -Bildung zwingen

(vgl. S. 110), den Einfluss in einer chemischen Reaktion mit dem Stickstoff sehen, so bleibt es ganz unverständlich, warum die metastabilen Moleküle im A -Zustand so vollkommen anders reagieren sollen, als diejenigen im neunten Schwingungszustand, wenn auch in höheren Schwingungszuständen mit einer Auflockerung der N_2 -Bindung zu rechnen ist. Die Gesamtheit der Tatsachen scheint uns mit der Annahme des Prozesses (2) statt (5) und einer chemischen Wirkung zwischen Stickstoffatomen und Wasserstoffatomen besser verträglich zu sein.

Es bleibt schliesslich noch zu erörtern, ob die Lumineszenz im Hg -Dampf nicht mit der Nitridbildung zusammenhängt, wie ursprünglich von STRUTT angenommen wurde. Von RUARK, FOOTE, RUDNICK und CHENAULT¹⁾ ist im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich vergeblich nach einem Hg -Nitridspektrum gesucht worden. Bekannt ist die chemische Verbindung HgN_3 , die sehr stark endotherm ist²⁾. Letztere Verbindung kann sicherlich nicht in einem Elementarprozess gebildet werden, vielmehr müssen wohl Elementarprozesse zwischen Hg und N voraufgehen, z. B. wäre denkbar:

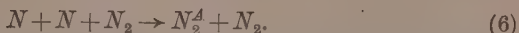


Für die Grösse der Energie bei Vereinigung von Hg und N hat man keinerlei Anhalt, nicht einmal für die Existenz der Verbindung HgN . Es kann also eine Anregung von Hg durch die Hg -Nitridbildung nicht völlig ausgeschlossen werden, doch lassen sich darüber keinerlei Aussagen machen. Ein Deutungsversuch unserer experimentellen Ergebnisse in dieser Richtung ist daher nicht durchführbar und scheint uns auch nicht sehr wesentlich zu sein, da die früheren Annahmen über die Nachleuchtprozesse alle Versuche in einheitlicher Weise zu erklären vermögen. Ein Zusammenhang der Hg -Lumineszenz mit dem Zerfall der endothermen Verbindung HgN_3 ist nach den Überlegungen von RUARK, FOOTE, RUDNICK und CHENAULT³⁾ ausgeschlossen, da der letztere nur etwa 4.5 Volt Energie liefert.

Schliesslich wollen wir überlegen, ob unsere Versuche irgendwelche Aussagen über die Entstehungsweise und über den Entstehungsort der metastabilen Moleküle gestatten.

¹⁾ RUARK, FOOTE, RUDNICK und CHENAULT, loc. cit. ²⁾ BERTHELOT und VIEILLE, Ann. Chim. et Physique (7) 2, 351. 1894. ³⁾ RUARK, FOOTE, RUDNICK und CHENAULT, loc. cit.

Für die Entstehung nehmen wir mit CARIO und KAPLAN den folgenden Prozess an:



Ausserdem aber müssen metastabile Moleküle auch entstehen, wenn zum *B*-, *C*- und *D*-Zustand angeregte Moleküle die erste, zweite und vierte positive Gruppe emittiert haben.

Mit den Annahmen dieser beiden Entstehungsvorgänge ist aber auch schon etwas über den Ort der Entstehung gesagt, insofern der erste Prozess (6) sich sowohl im Entladungs- als auch im Rekombinationsrohr — der zweite nur in der Entladung abspielen kann.

Prinzipiell lässt sich mit der Methode der *Hg*-Lumineszenz mit und ohne Wasserstoffzusatz aus der Änderung der Intensitätsverteilung im Lumineszenzspektrum auf eine Änderung in der Zusammensetzung (Atome/metastabile Moleküle) schliessen. Schlüsse auf die Ursachen für die Änderung der Zusammensetzung lassen sich aber nicht ganz eindeutig ziehen, da die Zahl der sich überlagernden Vorgänge, die Atome oder metastabile Moleküle erzeugen oder vernichten, sehr gross ist. Wir möchten aber doch auf einige Beobachtungen hinweisen, die dafür zu sprechen scheinen, dass es gelingt, metastabile Moleküle aus der Entladung abzusaugen.

Bei dem auf S. 111 angegebenen Versuch wurde etwa 10 cm von der Austrittsstelle des Entladungsrohres entfernt beobachtet. Mit Wasserstoffzusatz wurde eine fast reine 7·7-Volt-*Hg*-Lumineszenz festgestellt. Man muss also schliessen, dass an der Beobachtungsstelle beim 7·7-Volt-Leuchten fast nur metastabile Moleküle beim 9·58-Volt-Leuchten dagegen Atome und metastabile Moleküle vorhanden sind. Wegen der Überlagerung beim 9·58-Volt-Effekt ist es nicht zu entscheiden — da im 7·7-Volt-Leuchten das ganze Spektrum schwächer ist —, ob in dem letzteren Falle die absolute Zahl der metastabilen Moleküle gleich oder kleiner ist als im 9·58-Volt-Leuchten. Nun ist das Nachleuchten bei Wasserstoffzusatz fast ganz unterdrückt, und die Konzentration an Atomen somit sehr klein, damit aber auch die Bildung von metastabilen Molekülen nach (6) auf dem kurzen Wege von 10 cm ausserhalb der Entladung. Nach den mit der gewöhnlichen Gleichstromentladung als aktivierender Entladung ausgeführten Lumineszenzversuchen (Belichtungszeit 8—10 Stunden) erscheint sie viel zu klein, um die immerhin noch starke (Belichtungszeit nur 8 Minuten) 7·7-Volt-*Hg*-Lumineszenz zu verstehen. Nimmt man an, dass die in der 75 cm langen Entladung nach (6) durch Rekombination

entstehenden metastabilen Moleküle sind teilweise mit abgewandt werden, so liegen die Verhältnisse schon günstiger.

Einen wesentlichen Beitrag können aber auch noch die von der direkten Anregung nach Einstrahl der positiven Gruppen entstehenden metastabilen Moleküle liefern. Bei der Untersuchung der Anregungsbedingungen hatten wir nämlich gesehen, dass ein Wasserstoffstrom die mittlere Elektronengeschwindigkeit etwas herabsetzt, also die Prozesse begünstigt, die das Metall besetzen, ohne es zu zerstören, sondern es nach Einstrahl als metastabiler Molekül zurücklassen. Bei sonst gleichen Bedingungen wurde also der Wasserstoffstrom die direkte Erzeugung der metastabilen Moleküle im Anregungsprozess begünstigen und so das Verhältnis Atom metastabile Moleküle zugunsten der letzteren verschieben. Aus so entstandenen metastabilen Moleküle werden dann aus der Entladung geschleift, mit abgewandt. Eine Stütze für diese letztere Auffassung scheint uns auch die Beobachtung der Lumineszenz im Mischungsversuch zu sein (siehe S. 113).

Der aus der Iose D_2 austretende aktive Stickstoff wird dem gleichfalls — wie sonst direkt in Entladungsstrom — mit Wasserstoffstromen gemischt, wodurch die Stickstoffatome verbraucht werden. Trotzdem wird kein merkbarer 7.7-Volt-Effekt auf. Die im 7.7-Volt-Effekt beobachtete Änderung der Zusammensetzung im Sinne einer Vermehrung der metastabilen Moleküle ist aber nicht durch die geänderten Zuführungsbedingungen des Wasserstoffes zu verstehen. Was nimmt der Wasserstoff von vornherein zugesetzt, so werden N -Atome bereits in der Entladung verbraucht und die Erzeugung metastabiler Moleküle aus Atomen in Entladungsstrom selbst ist sehr herabgesetzt gegenüber dem Fall des Wasserstoffzusatzes hinter der Iose. Die geänderte Zuführungsbedingung lässt also gerade eine entgegengesetzte Wirkung erwarten, wie sie beobachtet wurde. Die relativ große Zahl von metastabilen Molekülen bei dem 7.7-Volt-Leuchten muss also durch die bei Wasserstoffzusatz geänderten Anregungsbedingungen in der Entladung $N_2 + 15\% H_2$ verursacht sein.

Ist die Annahme über die Abzweigmöglichkeiten der metastabilen Moleküle aus der aktivierenden Entladung zureichend, so lässt sich auch eine Aussage über die Lebensdauer der metastabilen Moleküle machen. Bei einer linearen Strömungsgeschwindigkeit von 5 bis 10 m/sec sind 10 cm von der Erzeugungswelle — also nach 10^{-8} bis $2 \cdot 10^{-8}$ sec — noch metastabile Moleküle nachweisbar. Auch auf einer Strecke von 150 cm — also nach 10^{-7} bis $5 \cdot 10^{-7}$ sec — ist die 7.7-Volt-

Über die Quantenausbeute bei der Photobromierung organischer Oxysäuren in ihrer Abhängigkeit von der Frequenz des anregenden Lichtes.

Von

J. C. Ghosh und R. M. Purkayastha.

(Eingegangen am 15. 6. 30.)

Es wurde die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Frequenz des verwendeten Lichts bei der Photobromierung von Mandelsäure, Milchsäure und Phenylmilchsäure im Gebiet von $\lambda = 366$ bis $545 \text{ m}\mu$ untersucht. Die Quantenausbeute der Reaktionen liegt zwischen 2 und 6; sie nimmt in demselben Mass ab, wie die Wellenlänge des benutzten Lichts zunimmt. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein bei der Reaktion entstandenes energiereiches Molekül („heisses“ Molekül) die Kette fortsetzt, ist von der Energie der Bromatome abhängig.

In einer Reihe von Arbeiten, die aus diesem Laboratorium veröffentlicht worden sind, wurde gezeigt, dass die photochemische Wirksamkeit im allgemeinen mit der Frequenz zunimmt¹⁾. In zwei vorhergehenden Abhandlungen²⁾ wurde der Mechanismus der Bromierung einiger organischer Oxysäuren im Dunkeln und im Licht diskutiert³⁾. Es konnte gezeigt werden, dass im Licht und bei Anwesenheit genügender Mengen von Br^- -Ionen die Reaktion in bezug auf das Brom nullmolekular verläuft. Aber der charakteristische Zug dieser Reaktionen besteht darin, dass sie trotz dieses nullmolekularen Verlaufs einen Kettenmechanismus aufweisen; $-\frac{d[\text{Br}_2]}{dt}$ ist gegeben durch den Ausdruck

$$V k^J [A^-] \left\{ \frac{k'}{[\text{Br}^-]} + 1 \right\}.$$

Lichtreaktionen, die hinsichtlich der photoaktiven Komponente nullmolekular sind, gehorchen im allgemeinen dem EINSTEINSchen photochemischen Äquivalentgesetz. Nun ist bei jener Reaktion schon

¹⁾ GHOSH und PURKAYASTHA, J. Indian chem. Soc. 4, 409. 1927. 6, 827. 1929.

²⁾ In den weiter unten genannten Abhandlungen sind folgende Druckfehler zu berichtigen: In der ersten Arbeit (Dunkelreaktion) in den Tabellen 1 bis 7 und 12 soll es statt „Mol. Brom“ heissen „normales Brom“; in Tabelle 8, letzte Zeile, sind die Zahlen 0.0154 und 0.0119 durch die Zahlen 0.154 bzw. 0.119 zu ersetzen; in Tabelle 9, erste Zeile, muss es nicht KCl , sondern HCl , und in der zweiten Spalte 6.7 statt 16.7 heissen; in der Tabelle 10 ist an die erste Zeile anzufügen „konz. $\text{HBr} = 0.024 \text{ M.}$ “.

³⁾ Z. physikal. Ch. (B) 7, 276, 285. 1930.

beobachtet worden, dass die Quantenausbeute grösser als Eins ist. Es war daher möglich, dass sich bei einer Untersuchung der Quantenausbeute von Licht verschiedener Frequenzen interessante Resultate ergeben würden.

Das in der vorliegenden Untersuchung verwendete monochromatische Licht wurde mittels geeigneter Filter von einer Quarzquecksilberlampe geliefert, die bei konstanter Spannung brannte. Zwischen Lampe und Filter wurde eine Alaunlösung eingeschaltet, um die ultrarote Strahlung zu entfernen. Die experimentelle Anordnung war im übrigen die gleiche wie früher beschrieben. Es wurden folgende Filter verwendet:

- für $545\text{ m}\mu$ Zeiss-Filter B,
- „ 435 „ Zeiss-Filter C,
- „ 405 „ das WRATTENSche Quecksilberfilter für die violette Linie sowie 1 cm einer alkoholischen Lösung von 4% igem salzsaurem Chinin und 0.03% igem Diamantfuchsin,
- „ 366 „ das CORNINGsche ultraviolette Glasfilter.

Es ist bereits gezeigt worden¹⁾, dass die in Rede stehenden Reaktionen sämtlich eine wohldefinierte Induktionsperiode besitzen, die bei Anwesenheit eines Überschusses an Bromionen verschwindet, jedoch bei Anwesenheit von Bromwasserstoffsäure bestehen bleibt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Konzentration der Anionen der organischen Säuren, die in demselben Mass abnimmt, wie die Konzentration der Wasserstoffionen infolge der Entstehung der Bromwasserstoffsäure zunimmt. Diese autokatalytische Hemmung durch Bromwasserstoffsäure konnte dadurch eliminiert werden, dass von vornherein eine gewisse Menge dieser Säure zum Reaktionsgemisch hinzugegeben wurde. Die gesamte Änderung der Bromionenkonzentration, die bei unseren Versuchen gemessen wurde, überschritt im allgemeinen nicht den Betrag von 0.014 Mole, hiernach kann die Zugabe von 0.014 Mole Bromwasserstoffsäure zum Zweck der Eliminierung der Selbstverzögerung als ausreichend angesehen werden. Versuche zeigten denn auch, dass bei der in unseren Versuchen verwendeten Konzentration von Kaliumbromid und Bromwasserstoffsäure die Reaktion keinerlei Induktionsperiode aufwies und in bezug auf das Brom nullmolekular verlief.

¹⁾ PURKAYASTHA, J. Indian chem. Soc. 5, 721. 1928. 6, 375. 1929.

Bei Verwendung der Mandelsäure und der Milchsäure ist die Dunkelreaktion sehr geringfügig; anders ist es im Falle der Phenylmilchsäure. Aus der Kenntnis der Geschwindigkeitskonstante und des Anfangstiters kann der Betrag der Dunkelreaktion in jedem Zeitintervall leicht berechnet werden. Dieser Betrag wurde aus der in demselben Intervall beobachteten Lichtreaktion abgezogen, und die Differenz ergab die wirkliche Lichtreaktion.

Reaktionsraum: $4 \times 4 \times 0.5$ cm. Titriertes Volumen des Reaktionsgemisches: 2 cm^3 gegen 0.001494 Mole Thiosulfatlösung. Mandelsäure: 0.286 Mole. HBr : 0.0148 Mole. KBr : 0.0643 Mole. Brom: 0.0121 Mole. Temperatur: 26°C .

Tabelle 1. $\lambda = 435 \text{ m}\mu$.

Zeit in Minuten	0	20	60	85
$(a - x)$	16.2	14.35	10.7	8.4
x/t	—	0.0925	0.0916	0.0918

Tabelle 2. Dunkelreaktion. Thiosulfat: 0.00214 M .

Zeit in Minuten	0	50	238	380
$(a - x)$	11.3	11.0	9.95	9.2
k_1 (unimolek.)	—	0.000233	0.000232	0.000238

Aus dem Wert von $k_1 = 2.35 \cdot 10^{-4}$ und dem Anfangstiter von 16.2 cm^3 ergibt sich der Betrag der Dunkelreaktion für 85 Minuten zu 0.73 cm^3 . Daher beträgt die photochemisch in demselben Intervall umgesetzte Menge $(16.2 - 8.4) - 0.73 = 7.07 \text{ cm}^3$. Somit ist die pro Minute und pro 2 cm^3 der Mischung verschwundene Menge Brom äquivalent 0.0832 cm^3 des Titors. Da die Tiefe der Reaktionszelle 0.5 cm betrug, so war das Flüssigkeitsvolumen, das die auf 1 cm^2 fallende Strahlung absorbierte, gleich 0.5 cm^3 . Die Zahl der umgesetzten Moleküle ist also gleich

$$\frac{0.0832 \cdot 0.001494 \cdot 6.1 \cdot 10^{23} \cdot 0.5}{60 \cdot 1000 \cdot 2} = 3.16 \cdot 10^{14}.$$

Das von der Lösung pro cm^2 absorbierte Licht ist 0.372 Meterkerzen äquivalent. Hiernach beträgt die Zahl der absorbierten Quanten

$$\frac{0.372 \cdot 900 \cdot 435 \cdot 10^{-7}}{6.55 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}} = 7.4 \cdot 10^{13}$$

und somit ergibt sich:

$$\frac{\text{Zahl der umgesetzten Moleküle}}{\text{Zahl der absorbierten Quanten}} = \frac{3.1 \cdot 10^{14}}{7.4 \cdot 10^{13}} = 4.2.$$

In der Tabelle 3 sind sämtliche Resultate zusammengestellt.

Tabelle 3. Temperatur: 26° C. Mandelsäure: 0.286 Mole. Milchsäure: 0.286 Mole. KBr : 0.0643 Mole. HBr : 0.0148 Mole. Br_2 : 0.0121 Mole. Im Falle der Phenylmilchsäure betrugen die Konzentrationen an KBr , HBr und Br_2 0.0429 Mole, 0.00987 Mole und 0.00801 Mole. Die Konzentration der Phenylmilchsäure betrug 0.0107 Mole.

Untersuchte Säuren	Zahl der pro Min. umges. Mole	Gesamtzahl der umges. Mole	Zahl der absorb. Quanten	Zahl d. umges. Mole Zahl d. absorb. Quanten
$\lambda = 366 \text{ m}\mu$				
Mandelsäure.	$0.542 \cdot 10^{-4}$	$2.755 \cdot 10^{14}$	$4.58 \cdot 10^{13}$	etwa 6
Milchsäure.	$0.45 \cdot 10^{-4}$	$2.29 \cdot 10^{14}$	$4.58 \cdot 10^{13}$	„ 5
Phenylmilchsäure .	$0.3192 \cdot 10^{-4}$	$1.622 \cdot 10^{14}$	$4.5 \cdot 10^{13}$	„ 3.5
$\lambda = 405 \text{ m}\mu$				
Mandelsäure.	$0.51 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{14}$	$4.71 \cdot 10^{13}$	etwa 5.5
Milchsäure.	$0.418 \cdot 10^{-4}$	$2.12 \cdot 10^{14}$	$4.71 \cdot 10^{13}$	„ 4.5
$\lambda = 435 \text{ m}\mu$				
Mandelsäure.	$0.622 \cdot 10^{-4}$	$3.16 \cdot 10^{14}$	$7.426 \cdot 10^{13}$	etwa 4.2
Milchsäure.	$0.524 \cdot 10^{-4}$	$2.685 \cdot 10^{14}$	$7.426 \cdot 10^{13}$	„ 3.6
Phenylmilchsäure .	$0.373 \cdot 10^{-4}$	$1.895 \cdot 10^{14}$	$6.34 \cdot 10^{13}$	„ 3
$\lambda = 545 \text{ m}\mu$				
Mandelsäure.	$0.281 \cdot 10^{-4}$	$1.425 \cdot 10^{14}$	$4.51 \cdot 10^{13}$	etwa 3.1
Milchsäure.	$0.267 \cdot 10^{-4}$	$1.355 \cdot 10^{14}$	$4.51 \cdot 10^{13}$	„ 3
Phenylmilchsäure .	$0.138 \cdot 10^{-4}$	$0.7015 \cdot 10^{14}$	$3.11 \cdot 10^{13}$	„ 2.2

Aus der Tabelle 3 ist ersichtlich, dass die Quantenausbeute sich in demselben Mass vermindert, wie die Wellenlänge des verwendeten Lichts von 366 bis 545 $\text{m}\mu$ zunimmt. Die Absorption eines der Wellenlänge 545 $\text{m}\mu$ entsprechenden Lichtquants führt zu der Bildung eines angeregten Brommoleküls, das beim Zusammenstoss mit den Molekülen des Lösungsmittels in zwei normale Bromatome zerfällt. Die Absorption eines Lichtquants von höherer Frequenz durch die Brommoleküle führt direkt zur Bildung eines normalen und eines angeregten Bromatoms. Diese normalen und angeregten Bromatome sind es, die die photochemische Reaktion auslösen. Die Quantenausbeute ist in keinem Falle kleiner als Eins. Ein durch die Absorption der Strahlung freigewordenes Bromatom kann während seiner Lebensdauer mit einem

Anion der organischen Säure reagieren. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das so entstandene energiereiche Molekül die Kette fortsetzt, ist von dem Energiebetrag abhängig, den die Bromatome besitzen. Je grösser dieser Energiebetrag ist, um so grösser wird die Länge der Kette werden. Dies ist in der Tat aus allgemeinen kinetischen Betrachtungen zu erwarten. Denn wenn Q_1 den Energieüberschuss eines energiereichen Moleküls darstellt und wenn ein Zusammenstoss zwischen einem energiereichen und einem energieaufnehmenden Molekül (Acceptormolekül) eine Aktivierungsenergie Q_2 erfordert, damit die Reaktion stattfinden kann, dann ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Reaktionskette fortgesetzt wird, gegeben durch

$$C \cdot e^{-\frac{(Q_2 - Q_1)}{kT}};$$

je grösser die Energie eines Bromatoms ist, um so grösser wird die Energie des resultierenden energiereichen („heissen“) Moleküls, und je grösser der Wert von Q_1 ist, um so grösser wird augenscheinlich der Wert des obigen Wahrscheinlichkeitsfaktors.

Zusammenfassung.

Es wurde die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Frequenz des verwendeten Lichts bei der Photobromierung von Mandelsäure, Milchsäure und Phenylmilchsäure im Gebiet von $\lambda = 366$ bis $545 \text{ m}\mu$ untersucht. Um den selbstverzögernden Einfluss der entstehenden Bromwasserstoffsäure, also die Induktionsperiode, zu eliminieren, wurde von vornherein eine gewisse Menge dieser Säure dem Reaktionsgemisch zugefügt. Als Strahlungsquelle diente eine Quecksilberquarzlampe mit vorgeschalteten Filtern.

Aus der gemessenen Geschwindigkeitskonstante und dem Anfangstitel konnte die bei der Dunkelreaktion in dem betreffenden Zeitintervall umgesetzte Menge berechnet werden; sie wurde von der bei der Lichtreaktion umgesetzten Menge in Abzug gebracht. In dieser Weise ergab sich die Zahl der umgesetzten Mole. Der Quotient aus dieser Zahl und der Zahl der absorbierten Lichtquanten, also die Quantenausbeute, liegt zwischen 2 und 6; sie nimmt in demselben Mass ab, wie die Wellenlänge des benutzten Lichts zunimmt. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein bei der Reaktion entstandenes energiereiches Molekül („heisses“ Molekül) die Kette fortsetzt, ist von der Energie der Bromatome abhängig.

Über die elektrischen Momente der stereoisomeren Stilbendichloride.

Von

Arnold Weissberger und Rudolf Sägewald.

(Aus dem Chemischen Laboratorium und dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig.)

(Eingegangen am 24. 6. 30.)

Die Dipolmomente der beiden Stilbendichloride, ihre Molekulargewichte in Benzol, sowie das Moment des Benzylchlorids werden gemessen. Aus der Verschiedenheit der Momente der Stilbendichloride geht hervor, dass nicht beide Moleküle um die Methan-*C-C*-Bindung frei drehbar sein können. Präparative Angaben über obige Substanzen, Stilbenchlorhydrin und *l*-Isohydrobenzoin.

Das Fehlen von geometrischen Isomeren bei Substanzen mit einfachen Bindungen im Gegensatz zu ihrer Existenz bei den um zwei Wasserstoffatome ärmeren Stoffen mit einer Doppelbindung ist im Hinblick auf den räumlichen Bau gesättigter Verbindungen [im flüssigen und gasförmigen Zustand¹⁾] verschieden zu deuten²⁾:

a) Die Atome sind um die einfachen Bindungen frei drehbar. Alle Lagen zwischen 0° und 360° haben die gleiche Wahrscheinlichkeit³⁾.

b) Die Atome nehmen infolge der gegenseitigen Anziehung und Abstossung der verschiedenen an ihnen sitzenden Atome und Gruppen eine (und zwar nur eine) stabile Gleichgewichtslage ein.

c) Solche hemmenden Einflüsse sind vorhanden, aber klein gegenüber der Wärmeenergie. In diesem Falle ist es mit den chemischen Erfahrungen auch verträglich, dass mehrere Konfigurationen durch Energieminima ausgezeichnet sind.

Es entsteht nun die Frage, ob experimentelle Befunde zwischen diesen Deutungen eine Entscheidung erlauben.

Auf Grund der optischen Aktivität (Molekülasymmetrie) orthosubstituierter Diphenyllderivate⁴⁾ und ihrer geringen Razemisie-

1) Anmerkung bei der Korrektur: Über den kristallinen Zustand vgl. J. TIMMERMANN, J. Chim. physique 27, 65. 1930. 2) Literatur siehe E. MOHR, J. pr. Ch. 12, 98. 1918. 3) Es wäre gut, die Bezeichnung „frei drehbar“ nur zu gebrauchen, wenn dieser Tatbestand gemeint ist. Es muss verwirren, wenn von freier Drehbarkeit gesprochen und darunter verstanden wird, dass sich Gruppen überhaupt, wenn auch unter Überwindung von Hemmungen (siehe c) gegeneinander verdrehen können. 4) J. KENNER und Mitarbeiter, J. chem. Soc. London, seit 1922.

rungsgeschwindigkeiten darf man für diese Verbindungen im Sinne der Auffassung b entscheiden. Als Ursache der Aufhebung der freien Drehbarkeit der Ringe um die Diphenylbindung wurde aber nicht die gegenseitige Anziehung oder Abstossung der an ihnen (in Orthostellung) angreifenden Substituenten sondern deren Volumen¹⁾ erkannt²⁾. Für mehrwertige Alkohole von geringer Tendenz zur Bildung cyclischer Borsäureester und Acetale mit Aceton, wie z. B. Glykol, wurde geschlossen, dass sich die Hydroxylgruppen voneinander zu entfernen streben³⁾. Bei energischeren Ringschliessungsreaktionen sind Angaben über den Zustand der nicht durch chemische Einflüsse gestörten Moleküle natürlich nicht zu gewinnen. Dagegen gestattet das die Messung der Interferenzen von Röntgenstrahlen⁴⁾ und von Elektronen⁵⁾ an Gasen.

Einige Schlüsse können auch aus den elektrischen Momenten geeigneter Moleküle gezogen werden⁶⁾. Ihre rechnerische Auswertung im Sinne unseres Problems findet freilich Schwierigkeiten, da dabei über die Richtung der rotierenden Vektoren gegen die Drehachsen bestimmte Annahmen gemacht werden müssen, die nicht sicher sind, zumal die oben erwähnten anziehenden oder abstossenden Kräfte nicht nur die Rotationsgeschwindigkeiten beeinflussen, sondern auch die einfachen Bindungen ablenken, verbiegen können. Sicher konnte bisher in zahlreichen Fällen festgestellt werden, dass die Annahme, es wären bei mehreren gleichen Substituenten im selben Molekül deren symmetrischste Lagen zueinander die weitaus stabilsten,

1) H. MILLS, J. Soc. chem. Ind. 45, 864. 1926. J. MEISENHEIMER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1425. 1927. R. KUHN und O. ALBRECHT, Lieb. Ann. 455, 272. 1927.

2) Dabei ist freilich zu bedenken, dass die Ladungen von Atomen und Gruppen ihre gegenüber ebenfalls geladenen Atomen und Gruppen wirksamen Volumina weitgehend beeinflussen müssen. 3) J. BOESEKEN und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges., Rec. Trav. chim. und Z. physikal. Ch. seit 1913. 4) P. DEBYE, Physikal. Z. 31, 142. 1930. Vortrag auf der Tagung der Bunsengesellschaft, Heidelberg 1930.

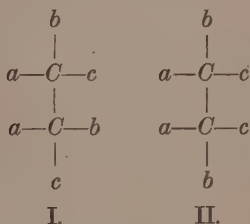
5) R. WIERL, Physikal. Z. 31, 366. 1930. Vortrag auf der Tagung der Bunsengesellschaft, Heidelberg 1930. 6) KR. HØJENDAHL, Studies of Dipole-Moments, Kopenhagen 1928, Physikal. Z. 30, 391. 1929. J. W. WILLIAMS, Z. physikal. Ch. (A) 138, 75. 1928. A. WEISSBERGER und J. W. WILLIAMS, Z. physikal. Ch. (B) 3, 367. 1929. A. WEISSBERGER und R. SÄNGEWALD, Z. physikal. Ch. (B) 5, 237. 1929. Physikal. Z. 30, 792. 1929. A. EUCKEN und L. MEYER, Physikal. Z. 30, 397. 1929. K. L. WOLF, Z. physikal. Ch. (B) 3, 128. 1929. L. EBERT, Leipziger Vorträge 1929, S. 44ff. Leipzig 1929. G. JUNG und A. SCHLEEDE, Z. physikal. Ch. (B) 4, 207. 1929. W. HÜCKEL, Z. physikal. Ch. (B) 2, 451. 1929. L. MEYER, Z. physikal. Ch. (B) 8, 27. 1930.

nicht zutrifft, und dass auch nahe benachbarte gleiche Gruppen durch ihre gegenseitige Abstossung nicht stabile trans-Lagen im Sinne von (b) einnehmen; denn bei den Pentantetrahaloiden $C(CH_2X)_4$ ist es, wie wir zeigten¹⁾, wieder das Volumen der Halogene, das die Zentrosymmetrie und Dipolfreiheit der Verbindungen bedingt.

Eine Entscheidung für oder gegen die freie Drehbarkeit (a) kann in speziellen Fällen auf Grund der folgenden Überlegungen geschehen.

Das Moment einer Gruppe $Cabc$, gebunden an ein C -Atom, hat einen bestimmten Wert. Verbindet man zwei derartige Gruppen zu dem Molekül $cbaC-Cabc$, so hängt das Moment dieser Verbindung, wenn die Gruppen in nur einer Lage zueinander fixiert sind (b) von dem Winkel ab, den die beiden Gruppenmomente miteinander bilden. Sind mehrere Konfigurationen möglich (c), so wird sich das Moment als statistischer Mittelwert über all diese Lagen ergeben, bei freier Drehbarkeit schliesslich als Integral von $0-2\pi$.

Je nach der Anordnung der Substituenten an beiden C -Atomen sind nun aber die beiden stereoisomeren Verbindungen I und II²⁾



möglich, deren elektrische Momente bei freier Drehbarkeit um die $C-C$ -Bindungen identisch sein müssen. Denn für die resultierenden Vektoren beider Gruppen sind Grösse und Winkel gegen die Drehachse unabhängig davon, ob die Gruppen kongruent oder spiegelbildsymmetrisch sind. Auch die Tatsache, dass die in dem einen Isomeren möglichen Stellungen der Gruppen zueinander in dem anderen nicht auftreten, kann nicht bewirken, dass die Dipolmomente von I und II bei freier Drehbarkeit verschieden sind. Das könnte nämlich nur eine Folge gegenseitiger elektrischer Beeinflussung sein, die mit der freien Drehbarkeit nicht vereinbar ist, da diese ja nur eintritt, wenn die

¹⁾ Physikal. Z. 30, 794. 1929.
Ber. Dtsch. chem. Ges. 24, 2684. 1891.

²⁾ Projektionsformeln nach E. FISCHER,

um die Achse rotierenden Vektoren sich gegenseitig nicht beeinflussen¹⁾. Bevorzugen die Gruppen $-Cabc$ in I und II aber verschiedene Lagen, so können die Dipolmomente verschieden sein.

Die Feststellung verschiedener Momente bei derartigen Stereoisomeren, von denen die nach I gebauten prinzipiell in optisch aktive Antipoden zerlegbar, die nach II gebauten, da nicht enantiomorph aber unspaltbar sind, entscheidet deshalb zumindest für die eine Verbindung zu ungunsten der freien Drehbarkeit um die $C-C$ -Bindungen.

Nicht alle Verbindungen der genannten Typen eignen sich gleichermaßen zu dieser Untersuchung. Wenn einer der Substituenten (a, b, c) selbst nicht axialsymmetrisch, sondern winklig gebaut ist, wie z. B. die Hydroxyl-, Carboxyl- und Aminogruppe, können durch die Schwingungen dieser Gruppen Komplikationen eintreten und das Untersuchungsergebnis kann verwaschen werden. Geeignet sind dagegen die beiden stereoisomeren Stilbendichloride $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot C_6H_5$, in denen die drei an den Äthan- C -Atomen angreifenden Substituenten axialsymmetrisch sind.

Die Messungen entscheiden zu ungunsten der Annahme freier Drehbarkeit um die Äthan- $C-C$ -Bindung; denn während α -Stilbendichlorid [Fp. 191° bis 192° (u), 194.5 bis 195.5° (k)] ein Moment von $1.27 \cdot 10^{-18}$ elektrost. Einh. hat, zeigt β -Stilbendichlorid [Fp. 90.5° bis 92.5° (u), 91° bis 93° (k)] ein solches von $2.75 \cdot 10^{-18}$ elektrost. Einh. Assoziationseffekte sind an der Differenz dieser Momente nicht beteiligt. Das zeigten einmal die Werte der Molekularpolarisationen der Substanzen in verschiedenen Konzentrationen und ferner kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol, die Assoziationsfreiheit in dem fraglichen Konzentrationsintervall ergaben.

α -Stilbendichlorid 0.0980, 0.0552, 0.0975 g Substanz in 13.18 g Benzol (K 5100)

$\Delta = 0.161, 0.098, 0.171$.

Mol.-Gew. Ber.: 249, 218, 223.

β -Stilbendichlorid 0.1283, 0.2211, 0.4471 g Substanz in 13.18 g Benzol.

$\Delta = 0.194, 0.345, 0.694$.

Mol.-Gew. Ber.: 249, 256, 248, 250.

¹⁾ Einen gewissen Sinn hätte die Bezeichnung freie Drehbarkeit höchstens noch für den Fall, dass an sich vorhandene gegenseitige Beeinflussungen der Momente rotierender Gruppen sich gerade so kompensieren, dass die potentielle Energie unabhängig vom Drehwinkel ist. Ein solcher Mechanismus gegenseitiger Beeinflussung ist aber so unwahrscheinlich, dass diese Möglichkeit hier vernachlässigt werden darf.

Eine Zuordnung der beiden Verbindungen zu den sterischen Anordnungen I und II kann, solange nicht ein optisch aktives Stilbendichlorid dargestellt ist, nicht vorgenommen werden.

Die Tatsache, dass die Behandlung des spaltbaren Isohydrobenzoin mit Phosphor-5-chlorid ausschliesslich α -Stilbendichlorid liefert¹⁾, spricht vielleicht dafür, dass auch diesem die Konfiguration I zukommt. Denn, obwohl im allgemeinen eine derartige Zuordnung von Derivaten wegen der WALDENSchen Umkehrung nicht zulässig ist, so ist es doch in unserem Falle nicht unwahrscheinlich, dass, wenn eine Umkehrung eintritt, sie an beiden C-Atomen erfolgt. Dann resultiert aber wieder eine Verbindung der Konfiguration I. Versuche, optisch aktives Isohydrobenzoin mit Phosphor-5-chlorid²⁾ in optisch aktives Stilbendichlorid überzuführen, scheiterten, da auch unter gelindesten Bedingungen nur ein inaktives α -Dichlorid erhalten wurde.

Andererseits ist man aber versucht, der Verbindung mit dem kleineren Dipolmoment die Konfiguration II zuzubilligen, da bei dieser, wenn die Chloratome zueinander die Lagen grösster Symmetrie einnehmen (trans-Stellung), auch die Phenyle und die H-Atome zueinander in trans-Stellung sind.

Die Versuche zur Darstellung des aktiven Stilbendichlorids werden fortgesetzt.

Um festzustellen, wie sich der Ersatz der axialsymmetrischen Chloratome durch Hydroxylgruppen auswirkt, messen wir zur Zeit die elektrischen Momente von Hydrobenzoin und von racemischem Isohydrobenzoin. O. HASSEL³⁾ hat, wie er kürzlich mitteilte, an diesen Verbindungen gefunden, dass sich ihre Momente nur unwesentlich unterscheiden und daraus auf freie Drehbarkeit um die Äthan-C—C-Bindungen geschlossen. Wir werden über unsere Messungen demnächst berichten.

Die Dipolmessungen erfolgten in benzolischen Lösungen nach einer von uns wiederholt verwendeten, an anderer Stelle⁴⁾ beschriebenen elektrischen Resonanzmethode. Verbesserungen an dem die Flüssigkeiten enthaltenden Kondensator erhöhten die Genauigkeit der DK-Messungen auf 1⁰/₁₀₀. Für dieselben Lösungen, für welche die DK ermittelt wurde, wurde bei derselben Temperatur ($25.0 \pm 0.1^\circ$) mittels eines heizbaren ABBESchen Refraktometers der Brechungs-exponent für die D-Linie beobachtet. Ersetzt man dann im Formel-

¹⁾ R. FITTIG und H. AMMANN, Lieb. Ann. 168, 77. 1873. TH. ZINCKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 10, 1000. 1877. Lieb. Ann. 198, 129. 1879. ²⁾ Mit Thionylchlorid wurde auch in Gegenwart von Pyridin Schwefligsäure-Ester gebildet.

³⁾ O. HASSEL, Vortrag auf der Tagung der Bunsengesellschaft, Heidelberg 1930.

⁴⁾ Vgl. A. WEISSBERGER und R. SÄNGEWALD, Physikal. Z. 30, 792. 1929.

system der DEBYESchen Dipoltheorie für binäre Flüssigkeitsgemische¹⁾ die DK ϵ durch das Quadrat des gemessenen Brechungsindex, so kann durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung der optische Anteil P_2'' der Polarisation des gelösten Stoffes in genau derselben Weise errechnet werden wie der Wert P_2 der Gesamtpolarisation des gelösten Stoffes mit Hilfe von ϵ . Zum Vergleich ist in den folgenden Tabellen dem so gefundenen Werte von P_2'' die in bekannter Weise²⁾ aus den Atomrefraktionen berechnete Molekularrefraktion beigelegt. Die Werte für P_2 und P_2'' wurden ihrerseits aus den Werten von $P_{1,2}$ und $P_{1,2}''$ der entsprechenden Polarisation der Flüssigkeitsgemische nach einem graphischen Verfahren³⁾ ermittelt. Dieses graphische Verfahren, welches zugleich einen fehlerrechnerisch begründeten Ausgleich herbeiführt, ist besonders bei solchen Stoffen unentbehrlich, die, wie das α -Stilbendichlorid infolge schlechter Löslichkeit nur Konzentrationen von Bruchteilen von Molprozenten herzustellen gestatten.

In einer demnächst in der Physikalischen Zeitschrift erscheinenden Arbeit wird auf Grund der erhaltenen Momente das elektrische Vektorgitter der Stilbendichloride und damit der Bau ihrer Moleküle diskutiert werden. Für diese Rechnungen ergibt sich als natürlicher Ausgangspunkt das bereits von mehreren Autoren ermittelte Moment des Methylchlorids (Mittelwert $1.90 \cdot 10^{-18}$) und als notwendiges Zwischenglied der Rechnung das Moment des deshalb gemessenen Benzylchlorids. Diese beiden Momente können nämlich zur Errechnung des Moments der C-Phenylbindung dienen.

Es bedeutet in den folgenden Tabellen:

- | | |
|--|-------------|
| μ = das Dipolmoment in elektrost. Einh., | |
| f_2 = den Molenbruch des gelösten Stoffes (in Prozenten), | |
| d_{40}^{25} = die Dichte der Lösung, | } bei 25° C |
| ϵ = die DK der Lösung, | |
| n^2 = das Quadrat des Brechungsindex der Lösung. | |
| $P_{1,2}$ = die gesamte Molekularpolarisation des Flüssigkeitsgemisches (in Kubikzentimetern), | |
| $P_{1,2}''$ = den optischen Anteil dieser Gesamtpolarisation (ermittelt durch Ersetzen von ϵ durch n^2), | |

¹⁾ P. DEBYE, Polare Molekeln, Leipzig 1929. Hirzel.

Spektrochemie organischer Verbindungen, Stuttgart 1912.

²⁾ F. EISENLOHR, ³⁾ WEISSBERGER und SÄNGEWALD, loc. cit., wo zugleich eine ausführliche Diskussion der Genauigkeit der Messergebnisse zu finden ist.

P_2 = die gesamte Molekularpolarisation des gelösten Stoffes (in Kubikzentimetern),

P_2'' = den optischen Anteil der Gesamtpolarisation des gelösten Stoffes (in Kubikzentimetern).

$P_2 - P_2''$ ist dann die Polarisation des gelösten Stoffes infolge der Orientierung permanenter Dipole; aus ihr berechnet sich für eine Temperatur von 298° abs. das Dipolmoment μ nach der Formel $\mu = 0.21963 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P_2 - P_2'')} \text{ elektrostat. Einh.}$

Tabelle 1. α -Stilbendichlorid in Benzol.

f_2 (Proz.)	$d_4^{25^\circ}$	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	0.8731	2.282	2.2427	26.763	26.184
0.4801	0.8774	2.297	2.2479	27.146	26.412
0.4941	0.8775	2.298	2.2479	27.153	26.416
0.5301	0.8777	2.299	2.2479	27.182	26.424
$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 78.9$		$\frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 46.3$		$P_2 = 106$	
				$P''_2 = 72.4$	
$\mu = 1.2_7 \cdot 10^{-18}$			$(P''_2 \text{ berechnet} = 69.146).$		

Tabelle 2. β -Stilbendichlorid in Benzol.

f_2 (Proz.)	$d_4^{25^\circ}$	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	0.8731	2.282	2.2427	26.763	26.184
0.2643	0.8756	2.318	2.2457	27.367	26.308
0.5276	0.8779	2.335	2.2479	27.693	26.422
0.6514	0.8789	2.355	2.2482	28.036	26.470
0.7554	0.8797	2.367	2.2485	28.241	26.514
1.0233	0.8817	2.406	2.2487	28.833	26.603
$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 199.8$		$\frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 44.0$		$P_2 = 227$	
				$P''_2 = 70.2$	
$\mu = 2.7_5 \cdot 10^{-18}$			$(P''_2 \text{ berechnet} = 69.146).$		

Tabelle 3. Benzylchlorid in Benzol.

f_2 (Proz.)	$d_4^{25^\circ}$	ε	n^2	$P_{1,2}$	$P''_{1,2}$
0	0.8731	2.282	2.2427	26.763	26.184
0.7760	0.8755	2.326	2.2453	27.458	26.276
1.0374	0.8764	2.336	2.2462	27.614	26.307
1.1729	0.8770	2.343	2.2467	27.723	26.318
1.4734	0.8778	2.359	2.2473	27.979	26.354
$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 83.6$		$\frac{dP''_{1,2}}{df_2} = 11.5$		$P_2 = 110$	
				$P''_2 = 37.6$	
$\mu = 1.8_7 \cdot 10^{-18}$			$(P''_2 \text{ berechnet} = 35.675).$		

Präparate¹⁾.

α - und β -Stilbendichlorid²⁾. In die Lösung von 10 g Stilben in 300 cm³ Äthan wurde wiederholt Chlor eingeleitet und im Sonnenlicht stehen gelassen. Beim fraktionierten Eindunsten wurden 4·8 g α -Stilbendichlorid (34·4 % d. Th.) umkristallisiert aus 96 % igem Alkohol Fp. 191° bis 192° (*u*), 194·5° bis 195·5° (*k*) und 6·8 g β -Stilbendichlorid (48·7 % d. Th.) umkristallisiert aus Hexan Fp. 90·5° bis 92·5° (*u*), 91° bis 93° (*k*) erhalten.

Bei der Darstellung von weiterem α - und β -Stilbendichlorid durch Einwirkung von Phosphor-5-chlorid auf Hydrobenzoin nach TH. ZINCKE³⁾ unterwarfen wir das nach der Abscheidung des α -Stilbendichlorids zurückbleibende schwer zur Kristallisation zu bringende Öl unmittelbar der Destillation im Vakuum des Kathodenlichts. Von 110° bis 120° ging ein hellgelbes Öl über, das bereits im Kühler teilweise erstarrte. Die Kristalle, durch Abpressen auf Ton vom Öl befreit, erwiesen sich als β -Stilbendichlorid, das durch Umkristallisation aus Hexan gereinigt wurde. Das Öl wurde mit Äther extrahiert und nochmals im Hochvakuum destilliert. Es dürfte nach der Analyse Stilbenchlorhydrin sein, dem noch etwas Stilbendichlorid beigemischt ist.

4·590, 4·325 mg Substanz; 12·190, 11·450 mg CO₂; 2·070, 1·910 mg H₂O.

14·110, 9·648 mg Substanz; 9·650, 6·540 mg AgCl.

C₁₄H₁₃OCl. Ber.: C 72·7 %; H 5·22 %; Cl 15·33 %. Gef.: C 72·41, 72·19 %; H 5·05, 4·94 %; Cl 16·92, 16·77 %.

Benzylchlorid Kahlbaum wurde zweimal fraktioniert. Kp. 178·5° bis 179°.

l-Isohydrobenzoin wurde nach J. READ und C. STEELE⁴⁾ dargestellt. Fp. 145° bis 146° (*u*), 147° bis 148° (*k*). [α]_D²⁰ fanden wir übereinstimmend mit E. OTT⁵⁾, der die Verbindung auf anderem Wege gewann zu 91·2°, gegenüber 90·5° nach READ und STEELE.

¹⁾ Unter Mitarbeit von Dr. H. BACH. ²⁾ Da P. PFEIFFER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 1816. 1912) keine Ausbeuten mitteilt, geben wir Arbeitsweise und Ausbeuten an.

³⁾ TH. ZINCKE, Lieb. Ann. 198, 129. 1879. ⁴⁾ J. READ und C. STEELE, J. chem. Soc. London 1927, I. 916. ⁵⁾ E. OTT, Z. anorg. Ch. 188, 47. 1930.

Der thermische Zerfall des Stickoxyduls.

Von

M. Volmer und H. Kummerow.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 6. 30.)

Der Zerfall von N_2O erfolgt nicht bimolekular, wie bisher angenommen, sondern monomolekular. Die Reaktion befindet sich (wegen der niedrigen Atomzahl des Moleküls) schon bei gewöhnlichem Druck in dem Gebiet, wo die Nachlieferung der aktiven Moleküle durch Stösse mit Geschwindigkeits bestimmend ist. Die Lebensdauer der aktiven Moleküle ist etwa 10^{-10} Sekunden. Die Aktivierungswärme wird gemessen und zur Dissoziationswärme des Sauerstoffs in Beziehung gebracht.

Die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls von Stickoxydul nach der Gleichung $2 N_2O = 2 N_2 + O_2 + 40\,000 \text{ cal}$ ist schon 1905 von HUNTER¹⁾ untersucht worden. Er hat mit einer Durchströmungsmethode gearbeitet und die Änderung der Gasdichte infolge der Reaktion als Mass für den Zerfall benutzt. Seine allerdings nur über einen geringen Druckbereich (bei Atmosphärendruck) sich erstreckenden Messungen zeigen einen bimolekularen Verlauf der Reaktion, lassen aber einen Gang der Konstanten im Sinne einer Beschleunigung mit fortschreitender Reaktion erkennen. 1924 haben dann HINSHELWOOD und BURK²⁾ Stickoxydul im geschlossenen Quarzgefäss zersetzt und den Ablauf der Reaktion an der Zunahme des Totaldrucks gemessen. Aus Versuchen mit verschiedenen Anfangsdrucken schliessen sie auf den bimolekularen Verlauf gemäss der Gleichung $2 N_2O = 2 N_2 + O_2$; durch Füllen des Reaktionsgefässes mit gepulvertem Quarz sicherten sie die Unabhängigkeit ihrer Ergebnisse vom Einfluss der Gefässwand, d. h. den homogenen Verlauf. Doch zeigen die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten auch bei HINSHELWOOD und BURK einen deutlichen Gang, dessen Ursache in einer Katalyse durch Spuren von Nebenprodukten vermutet wird.

Die Frage, ob es sich hier um eine spezifische auf chemischen Reaktionen beruhende Wirkung der Zerfallsprodukte, oder um einen physikalisch zu deutenden Effekt der Energieübertragung handelt, ist durch das vorliegende Beobachtungsmaterial nicht genügend geklärt.

¹⁾ HUNTER, Z. physikal. Ch. **53**, 441. 1905.
Pr. Roy. Soc. (A) **106**, 284. 1924.

²⁾ HINSHELWOOD und BURK,

Experimenteller Teil.

Die Versuche bezweckten genauere Messungen des Zerfalls von Stickoxydul ohne und mit einem Überschuss absichtlich beigemengter Fremdgase. Die Messmethode musste daher gestatten, den Zerfallsgrad eines relativ kleinen Anteils Stickoxydul noch hinreichend genau zu bestimmen.

Die Versuchsgase wurden plötzlich auf die gewünschte Temperatur zwischen 550° und 700°C erwärmt, eine bestimmte Zeit bei dieser Temperatur gelassen und dann auf Zimmertemperatur abgeschreckt. Darauf wurde die Gasfüllung quantitativ analysiert.

Bei der teilweisen Zersetzung von reinem N_2O handelte es sich um die Analyse eines Gemisches von N_2O , N_2 und O_2 . Die Gase wurden durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle geleitet; dabei kondensierte sich das N_2O quantitativ, N_2 und O_2 blieben gasförmig. Die bei späteren Versuchen verwendete vierte Komponente CO_2 wurde mit dem N_2O zusammen kondensiert. Die geringsten Mengen der Zersetzungsprodukte N_2 und O_2 liessen sich so aus einer grossen Gasmenge abtrennen. Zur quantitativen Bestimmung wurden sie mit Hilfe einer Töplerpumpe in eine Bürette gepumpt und ihr Volumen bei bekanntem Druck bestimmt.

Stickstoff und Sauerstoff brauchten nicht mehr getrennt zu werden; da sie aus der Zersetzung des N_2O stammen, stehen ihre Mengen im Verhältnis 2:1, ihre Volumina zusammen entsprechen dem 1:1.5fachen des ursprünglich vorhandenen N_2O und sind ein genaues Mass für den Zerfallsgrad. Man konnte ausserdem das Kondensat bei Zimmertemperatur wieder verdampfen lassen und ebenfalls volumetrisch bestimmen. Da die eingefüllte Gasmenge bekannt ist, hat man die Kontrollmöglichkeit: Der Rest unzersetztes N_2O plus Zerfallsprodukte — umgerechnet auf ursprünglich vorhandenes N_2O — muss die eingefüllte Menge N_2O ergeben.

Apparatur und Füllung. (Fig. 1.)

Das Reaktionsgefäss *a* aus Bergkristall, in der Form eines einseitig geschlossenen Zylinders von 715 cm^3 Inhalt, läuft in eine Kapillare *b* aus, die am oberen Ende einen Innenschliff *c* trägt. Daran schliessen sich die Glasteile: Mantelschliff *c*, Vakuumhahn *d*, am oberen Ende Innenschliff *e* mit Einrichtung für Quecksilberdichtung, passend an der Füll- und an der Analysenapparatur. Die Schliffstelle Quarzglas ist mit weissem Vakuumsiegellack gekittet. Der oberste Teil

des Halses der Birne, von der Kittstelle an, wurde bei jedem Versuch während des Verweilens im Ofen mit kaltem Wasser gekühlt. Die Menge des eingefüllten Gases wurde durch Druckmessungen bestimmt.

Das zur Reaktion benutzte N_2O wurde einer Stahlflasche entnommen. Eine Portion wurde in der Falle f durch Kühlung mit flüssiger Luft kondensiert und darauf eventuelle Verunreinigungen mit einer Quecksilberdampfstrahlpumpe abgepumpt. Nach Entfernen der Kühlung verdampfte das N_2O wieder; die ersten Anteile wurden noch abgepumpt, die Hauptmenge strömte in das Reaktionsgefäß.

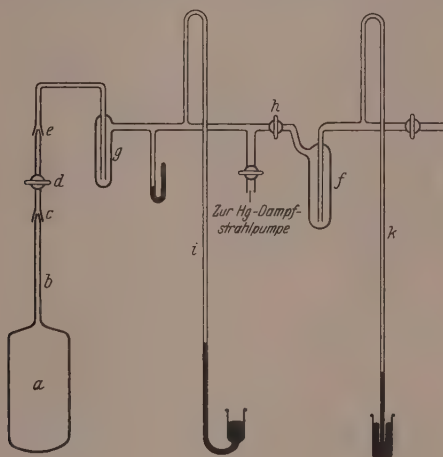


Fig. 1.

Das Quecksilberventil k diente zur Sicherung vor zu hohen Drucken. Zur Entfernung von Quecksilberdämpfen passierte das Gas noch eine Falle g , die mit Petroläther auf minus 50° bis 60° C gehalten wurde. Die Füllung wurde durch Abschalten des Vorratsgefäßes bei h unterbrochen, worauf genaue Ablesung des Drucks am Manometer i erfolgte. Der Hahn des Quarzgefäßes wurde dann geschlossen und das Gefäß von der Apparatur abgenommen.

Bei den späteren Versuchen mit den Fremdgasen Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure wurden diese ebenfalls Stahlflaschen entnommen. Stickstoff und Sauerstoff wurden zur Reinigung nur über die Kühlstelle vor dem Reaktionsgefäß geschickt, Kohlensäure machte dieselbe Kondensationsreinigung durch wie das N_2O . Die genaue Konzentration der inerten Gase ergab sich erst bei der Analyse am Schluss des Versuchs.

Temperierung.

Das Reaktionsgefäß wurde in einem Bleibad mit Gasheizung temperiert. Eine Rührung erwies sich als entbehrlich.

Wegen des beträchtlichen Auftriebs (7.5 kg) wurde das Reaktionsgefäß mit einem geeigneten Übergewicht belastet. Zur senkrechten und zentrischen Haltung der Birne waren Führungsschienen angebracht. Das Bad kühlte sich infolge des Eintauchens der Birne um etwa 10°C ab; deshalb wurde es vor Beginn des Versuchs 10° über die gewünschte Temperatur erhitzt.

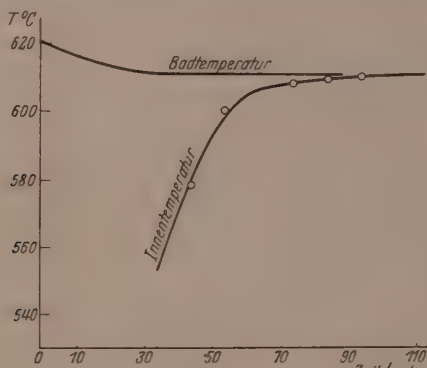


Fig. 2.

Die Messung der Temperatur erfolgte mit einem Platin-Platin-Rhodiumthermoelement nach der Kompensationsmethode mit einem Spiegelgalvanometer als Nullinstrument, welches einen Ausschlag von 1 cm Skala pro Temperaturgrad gab.

Da beim Einbringen des Reaktionsgemisches in das Bad keine plötzliche Erwärmung stattfindet, so kommt die Reaktion schon vor dem Erreichen der Badtemperatur in Gang. Um die hierdurch erforderliche Korrektur des Anfangspunktes der Zeitmessung abschätzen zu können, wurde ein Thermolement von sehr kleiner Wärmekapazität in die geöffnete mit Luft gefüllte Birne gebracht und der Anstieg der Temperatur im Innern mit einem Zeiger-Millivoltmeter verfolgt.

Fig. 2 zeigt den Temperaturverlauf in Bad und Quarzbirne mit der Zeit. Die Badtemperatur wird zwischen 40 und 70 Sekunden nach dem Eintauchen erreicht. Da es sich hierbei im wesentlichen um die Zeit handelt, in der das Quarzgefäß und seine Armatur die

Badtemperatur annimmt, so kann man für andere Gase denselben Temperaturanstieg als gegeben ansehen. Um dem schon bei etwas tieferer Temperatur beginnenden Einsatz der Reaktion Rechnung zu tragen, wurde bei allen Versuchen als Reaktionsbeginn der Zeitpunkt $t=0$ bei 60 Sekunden nach dem Eintauchen angesetzt. Der dadurch bedingte Fehler ist natürlich um so kleiner, je grösser die Versuchsdauer gegenüber der Anwärmezeit ist. Da bei 640°C , bei welcher Temperatur die meisten Versuche gemacht wurden, 10 Minuten die kürzeste Zeit darstellen, so bedeutet eine Falschschätzung um selbst 30 Sekunden nur einen Fehler von 5 % der Zeit. Als Endpunkt der Reaktion wurde der Zeitpunkt des Herausholens der Birne, ohne Korrektur, genommen; denn die Zeit, in der sich das Gas von 640° auf 500°C abkühlt, wo der Zerfall praktisch nicht mehr stattfindet, ist sehr klein.

Analyse.

Nach dem Abkühlen wurde die Quarzbirne mit dem Schliff e an die Analysenapparatur (Fig. 3) angeschlossen, die darauf mit einer

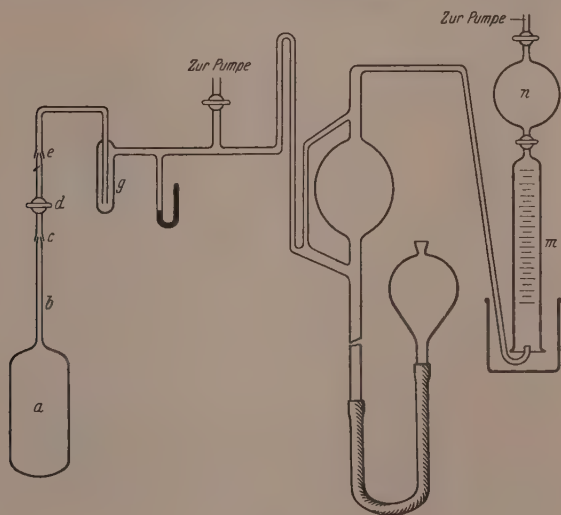


Fig. 3.

Quecksilberdampfstrahlpumpe völlig evakuiert wurde. Bei vorsichtigem Öffnen des Hahns d trat das Gasgemisch teilweise in die Apparatur ein, wobei in der mit flüssiger Luft gekühltem Falle 1

das N_2O zurückblieb. Mit Hilfe der gezeichneten Töplerpumpe wurde die Birne vollständig leergepumpt und die nichtkondensierten Gase in der Bürette m aufgefangen. Zur Vergrößerung ihres Fassungsvermögens trug die Bürette die durch Hähne abgegrenzte Kugel n von genau bekanntem Volumen. Diese wurde vor der Benutzung ebenfalls durch die Quecksilberdampfstrahlpumpe evakuiert. Nach der Bestimmung der Zersetzungsprodukte wurde das unzersetzte N_2O verdampft und in gleicher Weise gemessen. Die Versuche mit N_2 - und O_2 -Überschuss verliefen analog.

Bei der Analyse des Gasgemisches mit Kohlensäurezusatz befand sich im Kondensat N_2O und CO_2 . Zur Trennung wurde es, nach der Bestimmung von $N_2 + O_2$, wieder verdampft und mit der Töplerpumpe in eine mit Kalilauge gefüllte Bürette gepumpt, wo das CO_2 absorbiert wurde. Da die Kalilauge ein geringes Absorptionsvermögen für N_2O besitzt, wurde sie vor der Verwendung mit N_2O teilweise abgesättigt und gab dann einwandfreie Resultate.

Genauigkeit der Messung.

Die Ablesegenauigkeit bei der Füllung des Gefäßes betrug 0.5 mm Hg-Säule, was bei einem Druck von 10 mm 5 % der eingefüllten Gasmenge entspricht. Mit steigender Füllung wird die Genauigkeit grösser. An der Bürette konnten 0.1 cm³ abgelesen werden, so dass der Gesamtfehler höchstens $\pm 1\%$ betrug. Was die Sicherheit der analytischen Methode betrifft, so wäre denkbar, dass sie durch eine eventuelle Absorption der inerten Gase im kondensierten Stickoxydul beeinträchtigt wird; durch geeignete Blindversuche wurde jedoch festgestellt, dass diese Fehlerquelle keine Rolle spielt.

Versuchsergebnisse.

Um von den Störungen durch die Zersetzungsprodukte frei zu sein, wurden nur die Anfangsstadien der Reaktion, wo die eventuelle Wirkung der Zersetzungsprodukte nur sehr klein sein kann, in Betracht gezogen. Die Versuchsergebnisse (bei 640° C) gibt Tabelle 1 wieder. Die erste Kolumne gibt den Anfangsdruck und den aus dem Analysenresultat ermittelten Enddruck bei 18° C an.

Zum Vergleich sind die nach der ersten und nach der zweiten Ordnung berechneten „Konstanten“ nebeneinandergestellt. Während erstere um etwa das 6fache wachsen, sinken letztere nur etwa auf die Hälfte. Die Form, in der der Reaktionsverlauf darstellbar ist,

Tabelle 1.

p_{N_2O} (in mm Hg)		Dauer der Versuche (in Minuten)	$K_{\text{mon}} \cdot 60$	K_{bim}
Anf.	End.			
25	23.3	10	0.007	0.089
50	44.2	10	0.013	0.080
100	82.4	10	0.019	0.065
150	116	10	0.026	0.0585
200	146	10	0.031	0.0557
250	179	10	0.034	0.0482
300	203	10	0.039	0.0482

lässt also keine eindeutige Entscheidung zwischen der ersten und der zweiten Ordnung zu. Zur Behebung dieser Schwierigkeit führt die Annahme, es müsse sich hier um den Fall einer monomolekularen Reaktion handeln, die mit sinkendem Druck mehr und mehr bimolekularen Charakter annimmt. Zur Entscheidung wurden Versuche mit Fremdgasüberschuss angestellt. Die Tabellen 2 und 3 geben die Versuche mit Sauerstoff und Stickstoff bei 640° C wieder; die zugesetzten Mengen an Fremdgasen sind in Millimetern gegeben.

Tabelle 2. Versuche mit Sauerstoff.

p_{N_2O} (in mm Hg)		p_{O_2}	Dauer der Versuche (in Minuten)	$K_{\text{mon}} \cdot 60$	K_{bim}
Anf.	End.				
10	7	336	20	0.0178	0.64
25	13.7	332	30	0.0200	0.335
40	25.2	330	20	0.0231	0.224

Tabelle 3. Versuche mit Stickstoff.

p_{N_2O} (in mm Hg)		p_{N_2}	Dauer der Versuche (in Minuten)	$K_{\text{mon}} \cdot 60$	K_{bim}
Anf.	End.				
25	13.5	320	30	0.0205	0.335
25	17.3	200	20	0.0184	0.27
25	18.5	100	20	0.0151	0.202
50	42.3	120	10	0.0167	0.104

Aus dem Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten bei annähernd gleichem Mischungsverhältnis ersieht man, dass es gleichgültig ist, ob Sauerstoff oder Stickstoff im Überschuss zugegen ist.

Um auch den Einfluss eines dreiatomigen Gases kennenzulernen, wurde eine Reihe von Versuchen mit überschüssiger Kohlensäure angestellt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 4.

Tabelle 4. Versuche mit Kohlensäure.

p_{N_2O} (in mm Hg)		p_{CO_2}	Dauer der Versuche (in Minuten)	$K_{\text{mon}} \cdot 60$	K_{bim}
Anf.	End.				
12	7.7	238	10	0.044	1.200
25.4	16.6	225	10	0.042	0.406
51	35.6	200	10	0.036	0.254
100	67	100	10	0.039	0.146

Insbesondere aus den Versuchen mit Kohlensäureüberschuss geht unzweifelhaft hervor, dass der Reaktionsablauf monomolekular ist.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion ist in den Tabellen 5 und 6 wiedergegeben.

Tabelle 5. Versuche mit reinem Stickoxydul.

T_{abs}	p_{NO_2} (in mm Hg)		Dauer der Versuche (in Minuten)	$K_{\text{mon}} \cdot 60$
	Anf.	End.		
833	100	93.7	74	0.0009
853	100	94.3	30	0.00186
873	100	89.3	20	0.00566
893	100	82.4	15	0.013
913	100	82.4	10	0.019
933	100	75.4	5	0.0566

Tabelle 6. Versuche mit Kohlensäure.

T_{abs}	p_{N_2O} (in mm Hg)		p_{CO_2}	Dauer der Versuche (in Minuten)	$K_{\text{mon}} \cdot 60$
	Anf.	End.			
833	23.8	21.9	230	56	0.0016
873	23.9	16.6	230	51.5	0.0070
913	25.4	16.6	230	10	0.043
923	25.8	14.6	230	10	0.057

Theoretischer Teil.

Da die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei CO_2 -Überschuss praktisch gleich der nach erster Ordnung gerechneten Konstanten der Reaktion von reinem N_2O bei etwa gleichem Totaldruck ist, wird

man schliessen dürfen, dass der Vorgang auch hier eigentlich monomolekular ist. Die Abnahme der monomolekularen Konstanten mit sinkendem Druck beruht dann auf der Abnahme der Zahl der Energie übertragenden Stösse, und es ist im folgenden zu prüfen, ob die daraus sich ergebende Gesetzmässigkeit experimentell erfüllt ist.

Im quasistationären Zustand ist die Zahl der sekundlich durch Stoss aktivierten Moleküle $A \cdot c^2$ ebenso gross wie die Summe der durch Zusammenstösse desaktivierten $D \cdot c \cdot c'$ und der spontan zerfallenden aktiven Moleküle $\frac{c'}{\tau}$, wobei c und c' die Konzentrationen der normalen bzw. aktiven Moleküle, τ die mittlere Lebensdauer der letzteren bezeichnen. Also gilt¹⁾:

$$A \cdot c^2 = D \cdot c \cdot c' + \frac{c'}{\tau}.$$

Ferner ist:

$$-\frac{dc}{dt} = K_{(c)} \cdot c = \frac{c'}{\tau}.$$

So ergibt sich:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{A \cdot c^2}{\left(Dc + \frac{1}{\tau}\right)\tau} = \frac{A \cdot c^2}{\tau \cdot Dc + 1}.$$

Bei sehr kleinem c ist $\tau \cdot D \cdot c$ gegen 1 zu vernachlässigen, und die Reaktion verläuft streng nach der zweiten Ordnung. Mit wachsendem c wird die Reaktion streng von erster Ordnung, d. h. $K_{(c)}$ wird unabhängig von c , und zwar gleich $K_{\infty} = \frac{A}{\tau D}$. Daher kann man schreiben:

$$K_{(c)} = \frac{c \cdot K_{\infty}}{c + \frac{1}{D\tau}}.$$

In Fig. 4 ist $\frac{1}{K_{(c)}}$ gegen $\frac{1}{c}$ nach den gefundenen Werten der Tabelle 1 aufgetragen. Für c sind nicht die mittleren Konzentrationen des N_2O , sondern etwa die mittlere Gesamtkonzentration ($N_2O + N_2 + O_2$), welche die Stosszahl bestimmen, zu nehmen. Hier ist einfach die Anfangskonzentration benutzt, was nur einen kleinen Fehler bedeutet.

¹⁾ STERN und VOLMER, Physikal. Z. 20, 187. 1919. HINSHELWOOD, Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems. 1926.

Der theoretisch geforderte Anschluss an eine Gerade ist sehr befriedigend. K_{∞} ergibt sich aus dem Ordinatenabschnitt zu 0.067.

Der Anschaulichkeit halber betrachten wir weiter den Zustand, bei dem $K_{(c)}$ gerade gleich $\frac{K_{\infty}}{2}$ ist. Also:

$$\frac{K_{\infty}}{2} = \frac{c \cdot K_{\infty}}{c + \frac{1}{D\tau}}$$

$$\tau = \frac{1}{cD}$$

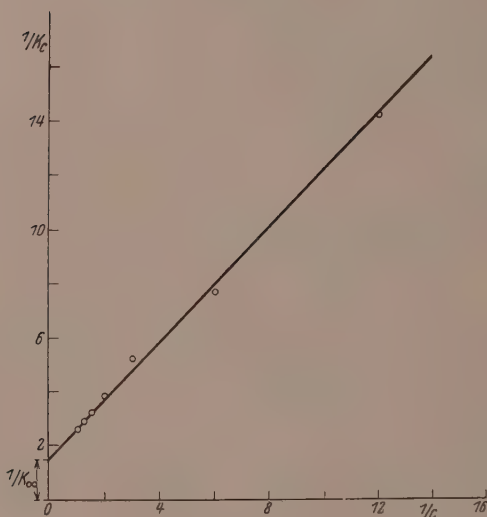


Fig. 4.

$\frac{1}{cD}$ ist die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen, die ein aktives Molekül erleidet. Wir wollen voraussetzen, dass diese nicht wesentlich verschieden ist von dem entsprechenden Zeitintervall für ein gewöhnliches N_2O -Molekül.

$\frac{K_{\infty}}{2}$ ist bei etwa 250 mm Druck erreicht. Die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen ergibt sich bei 640° C aus den bekannten Daten für N_2O zu $\sim 10^{-10}$ Sekunden. Dies wäre demnach die mittlere Lebensdauer der aktiven Moleküle.

Durch die neueren reaktionskinetischen Arbeiten¹⁾²⁾ ist deutlich geworden, dass man nicht von „aktiven“ Molekülen mit bestimmter Energie und bestimmter mittlerer Lebensdauer sprechen kann; vielmehr müssen alle Moleküle von einer bestimmten inneren Mindestenergie E_0 , die gerade zum Zerreißen der kritischen Bindung (in unserem Falle der Bindung des O-Atoms) erforderlich ist, als aktiv angesehen werden. Moleküle mit der gesamten inneren (Schwingungs-) Energie von gerade nur dem Betrag E_0 haben aber noch eine unendlich lange Lebensdauer, weil die Wahrscheinlichkeit 0 ist, dass die Gesamtenergie an der kritischen Bindungsstelle konzentriert ist, während den anderen Schwingungsfreiheitsgraden die Energie 0 zukommt. Mit ansteigender Energie nimmt die Lebensdauer stetig ab (die Moleküle werden aktiver); aber ihre sekundlich gebildete Zahl wird immer kleiner.

Für die Reaktion kommen daher die Moleküle mit kleinem Energieüberschuss über E_0 nicht in Betracht wegen zu langer Lebensdauer, die mit grossem wegen zu kleiner Anzahl. Daher umfassen die in Betracht kommenden aktiven Moleküle einen begrenzten Energiebereich, und man kann versuchen, mit einer Sorte aktiver Moleküle mit einer mittleren Energie \bar{E} und einer einheitlichen mittleren Lebensdauer τ zu rechnen.

N_2O hat drei innere Freiheitsgrade. Die (zeitliche) Wahrscheinlichkeit dafür, dass mindestens die Energie E_0 einer Bindung eigen ist, während die drei Bindungen insgesamt die Energie E tragen, ist:

$$W = \left(\frac{E - E_0}{E} \right)^2.$$

Die Häufigkeit der Moleküle mit der inneren Energie E bis $E + dE$ ist

$$a E^2 e^{-\frac{E}{kT}} dE.$$

Daher ist der gesuchte Mittelwert \bar{E}

$$\bar{E} = \frac{\int_{E_0}^{\infty} E \cdot E^2 \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \left(\frac{E - E_0}{E} \right)^2 dE}{\int_{E_0}^{\infty} E^2 \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \left(\frac{E - E_0}{E} \right)^2 dE} = E_0 + 3kT.$$

¹⁾ O. K. RICE und H. C. RAMSPERGER, J. Am. chem. Soc. **49**, 1617. 1927.

²⁾ J. S. KASSEL, J. physical Chem. **32**, 225. 1928.

Der Wert der Energie, der den am häufigsten reagierenden Molekülen zukommt, beträgt $E_{\max} = E_0 + 2kT$; der Mittelwert liegt also etwas höher als der häufigste.

Wie die Geradlinigkeit der Kurve (Fig. 4) zeigt, ist die Darstellung der Versuchsergebnisse in unserem Fall mittels eines zu einem mittleren E gehörigen τ zulässig. In anderen Fällen, z. B. bei der von RAMSPERGER untersuchten Zersetzung von Azomethan, scheint die Wiedergabe nicht in der einfachen Weise zu gelingen.

Schliesslich kann man noch die gefundene Lebensdauer vergleichen mit der nach FRENKEL¹⁾ bzw. POLANYI und WIGNER theoretisch zu erwartenden. Danach sollte

$$\tau = \frac{1}{\nu} \left(\frac{E_0 + 3kT}{3kT} \right)^2 \quad \text{bzw.} \quad \sqrt{\frac{k \cdot T}{E_0}} \cdot \frac{1}{2\nu} \left(\frac{E_0 + 3kT}{3kT} \right)$$

sein, wobei ν die höchste Eigenfrequenz des N_2O bedeutet. Diese ist $\sim 10^{14}$ ²⁾. E_0 ist aus der Temperaturabhängigkeit von K_∞ zu berechnen. Die vorliegenden Daten sind dazu nicht hinreichend und sollen durch im Gang befindliche Messungen ergänzt werden. Dem richtigen E_0 dürfte noch die aus den Werten der Tabelle 6 zu bestimmende Wärmetönung am nächsten kommen, während Tabelle 5 hierzu selbstverständlich nicht benutzt werden darf. Man erhält in bekannter Weise die Wärmetönung $E_0 N_L = U = 57500$ cal pro Mol N_2O .

Benutzt man diesen Wert zur Bestimmung von τ , so ergibt sich τ zu 10^{-12} oder 10^{-13} , also 100 bis 1000mal zu gross. Wenn man demnach an der Richtigkeit der Theorie festhalten will, so muss man annehmen, dass der Wirkungsquerschnitt des angeregten N_2O -Moleküls mindestens 100mal grösser als der des normalen ist, oder dass die Theorie auf solch kleine Moleküle wie N_2O nicht anwendbar ist.

Wenn die Deutung der Aktivierungswärme als Abtrennungswärme des O-Atoms richtig ist, so ergibt sich hier eine Möglichkeit zur Berechnung der Dissoziationswärme des Sauerstoffs. Für die thermochemische Bildungswärme des N_2O scheint $Q = -20000$ cal der zur Zeit sicherste Wert zu sein. Bezeichnet D die Dissoziationswärme des Sauerstoffs, so ergibt sich:

$$D = 2 \cdot 57000 + 40000 = 154000 \text{ cal.}$$

¹⁾ FRENKEL, Z. Physik **26**, 133. 1924. **49**, 62. 1930. POLANYI und WIGNER, Z. physikal. Ch. **139**, 439. 1928. ²⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen.

Die aus Bandenspektren erschlossenen Werte der Dissoziationswärme des Sauerstoffs gehen noch auseinander; es sind nacheinander in Vorschlag gebracht worden¹⁾: 160 000, 140 000 und 128 000 cal. Unsere Aktivierungswärme liegt dem ersten Wert am nächsten. Es scheint demnach, als ob die Bruchstücke, wahrscheinlich wohl das O-Atom, auf einem höheren Energieniveau abdissoziieren. Die zugrunde liegenden Werte für U sind aber nur als vorläufige zu werten.

¹⁾ HERZBERG, Z. physikal. Ch. (B) 4, 223. 1929. R. MECKE, Naturw. 17, 996. 1929.

Berlin, Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie d. Techn. Hochschule.

Die Unterschiede im Mechanismus von Additions- und Substitutionsvorgängen bei der Photobromierung von organischen Verbindungen.

Von

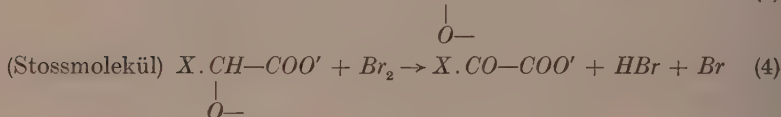
J. C. Ghosh und R. M. Purkayastha.

(Eingegangen am 15. 6. 30.)

Es wurden die bei der Photobromierung von organischen Substanzen höchstwahrscheinlich auftretenden Reaktionsketten und ihre Teilreaktionen diskutiert und festgestellt, dass die sekundäre Bildung eines Bromatoms in einem dieser Teilprozesse für die Fortsetzung der Ketten verantwortlich zu machen ist.

Der Mechanismus der Photobromierung von organischen Oxy-säuren ist in verschiedenen Arbeiten aus diesem Laboratorium diskutiert worden¹⁾.

Der Prozess kann wie folgt aufgefasst werden:



Die sekundäre Bildung eines Bromatoms in (4) kann die Entstehung einer Kette zur Folge haben, deren Länge um so kleiner ist, je grösser die Wahrscheinlichkeit dafür ist, dass

a) ein Bromatom sich mit einem anderen unter Bildung eines Brommoleküls verbindet,

b) ein Bromatom durch Verbindung mit einem Gift, wie O_2 , Br'_3 usw., deaktiviert wird.

An den Reaktionen (3) und (4) nehmen zwei Moleküle teil, die bei der Bildung von zwei oder mehr Molekülen entstehen. Derartige Reaktionen sind, obwohl dabei bedeutende Energiebeträge frei werden, nicht durch die theoretischen Betrachtungen von BORN und FRANCK²⁾ als ausgeschlossen zu betrachten. Die gesamte bei diesen Reaktionen entwickelte Energie kann zwischen den resultierenden Molekülen als

¹⁾ Z. physikal. Ch. (B) 7, 276, 285. 1930.

²⁾ BORN und FRANCK, Z. Physik

31, 411. 1925.

innere Energie und kinetische Energie der Translation derart aufgeteilt werden, dass die Sätze von der Erhaltung des Impulses und der Energie bestehen bleiben.

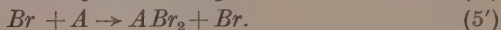
Die Reaktion (2) ist möglich, wenn

a) ein Dreierstoss zwischen zwei Bromatomen und einem Lösungsmittelmolekül stattfindet, dem ein Teil der bei dem Prozess entwickelten Energie entspricht, und

b) die kinetische Energie des resultierenden Brommoleküls, vermehrt um die chemische Energie der Reaktion (2) und vermindert um die kinetische Energie der reagierenden Teilnehmer dem Werte nach einem möglichen inneren Energieniveau des Brommoleküls entspricht.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese beiden Bedingungen bei der Reaktion (2) erfüllt sind.

Der Mechanismus des photochemischen Prozesses, der zur Addition eines Brommoleküls an die Doppelbindung eines organischen Moleküls in inerten Lösungsmitteln, wie CCl_4 und CS_2 führt, ist bereits in früheren Veröffentlichungen entwickelt worden¹⁾. Er besteht aus der folgenden Kette:



Hieraus folgt:

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = k_3 [Br_2] \frac{\sqrt{k_1 I}}{k_2} \cdot \frac{k_5 A}{k_4 + k_5 A}.$$

Die sekundäre Bildung eines Bromatoms in (5') ist für die Fortsetzung der Kette verantwortlich. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Reaktion (2') stattfindet, wurde bereits diskutiert. Aus ganz ähnlichen Gründen ist es auch sehr wahrscheinlich, dass die Reaktion (3') vor sich gehen kann. Die Wahrscheinlichkeit der Existenz von dreiatomigen Halogenmolekülen ist in der Tat durch verschiedene Forscher diskutiert worden (GÖHRING, CHRISTIANSEN, GHOSH, CATHALA u. a.).

Die fundamentale Annahme von BERTHOUD, dass Bromatome für den Eintritt der Reaktion verantwortlich zu machen sind, ist zu-

¹⁾ GHOSH und PURKAYASTHA, J. Indian chem. Soc. 4, 409, 553. 1927.

treffend; aber seine Vorstellung, dass der Mechanismus durch folgende Kette gegeben sei:



scheint auf Grund der folgenden Betrachtungen nicht wahrscheinlich zu sein:

a) Die für starke Lichtabsorption resultierende Gleichung

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = k_3 \frac{\sqrt{k \cdot I}}{k_4} \cdot [Br_2]$$

vernachlässigt ganz den Einfluss der Konzentration der organischen Moleküle, die die Doppelbindung enthalten. Es ist aber in unserem Laboratorium gezeigt worden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Konzentration der organischen Moleküle erheblich abnimmt.

b) Die Reaktion (8') dürfte im Hinblick auf die von BORN und FRANCK entwickelten Anschauungen nicht wahrscheinlich sein.

Zusammenfassung.

Es wurden die bei der Photobromierung von organischen Substanzen höchstwahrscheinlich auftretenden Reaktionsketten und ihre Teilreaktionen diskutiert und festgestellt, dass die sekundäre Bildung eines Bromatoms in einem dieser Teilprozesse für die Fortsetzung der Ketten verantwortlich zu machen ist. Die zugrunde gelegten Annahmen stehen im Einklang mit denen anderer Forscher, auch mit der Grundansicht von BERTHOUD, während die von diesem Autor angegebene Reaktionskette, wie zu zeigen versucht wurde, unwahrscheinlich sein dürfte.

Dacca (Indien), Chemisches Laboratorium der Universität.

Röntgenographische Untersuchung an Methylcellulose.

Von

H. Mark und G. v. Susich.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 27. 5. 30.)

Es wird nachgewiesen, dass die „inneren“ Interferenzen, welche von HESS und TROGUS zur Berechnung des Elementarkörpers der Methylcellulose verwendet wurden, von der Bremsstrahlung herrühren. Aus Schwenkaufnahmen ergibt sich für die Faserperiode der Methylcellulose als wahrscheinlichster Wert $10.3 \pm 0.2 \text{ \AA}$.

In den letzten Monaten sind von K. HESS und seinen Mitarbeitern systematische röntgenographische Studien an Cellulosederivaten veröffentlicht worden. Diese Arbeiten bereichern unsere qualitative Kenntnis wesentlich und zeigen, welche Mannigfaltigkeit von Erscheinungen man hier antrifft. In quantitativer Beziehung fielen uns jedoch gewisse Unstimmigkeiten mit bisher unveröffentlichten Beobachtungen an Methylcellulose auf. Um sie zu klären, haben wir an eigenen Präparaten sowie an Substanzen, die uns Herr HESS in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt hat, Versuche ausgeführt, deren Ergebnis wir kurz mitteilen möchten.

Zwei Identitätsperioden des HESS-TROGUSschen Elementarkörpers von Methylcellulose¹⁾ wurden aus „inneren“ Interferenzen des Äquators — den Netzebenenabständen von 21.3 und 25.6 \AA entsprechend — berechnet, die an Fokussierungsaufnahmen bei nicht monochromatischer Strahlung auftraten. K. WEISSENBERG²⁾ sowie J. THIBAUD und J. J. TRILLAT³⁾ haben bereits darauf hingewiesen, dass die Fokussierungsmethode nur bei monochromatischer Strahlung zur Auffindung von neuen Interferenzen geeignet ist. Wir haben darum Fokussierungsaufnahmen mit monochromatischer Strahlung ($\text{Cu-K}\alpha$ an Kalkspat reflektiert) hergestellt und gefunden, dass die fraglichen Interferenzen auch nach langer Expositionszeit nicht auftraten⁴⁾.

¹⁾ Z. physikal. Ch. (B) 4, 321. 1929. ²⁾ K. WEISSENBERG, Naturw. 17, 181, 624. 1929. ³⁾ J. THIBAUD u. J. J. TRILLAT, C. r. 189, 2, 751. 1929. Z. Physik 61, 816. 1930.

⁴⁾ Da gegen diese Aufnahmen der Einwand gemacht werden könnte, dass sie doch nicht genügend exponiert sind, haben wir nach der Fokussierungsmethode zunächst mit nichtmonochromatischer Strahlung eine unterbelichtete Aufnahme hergestellt, bei welcher die „inneren“ Punkte bereits sichtbar und die stärksten Interferenzen des Äquators verhältnismässig schwach waren. Dann wurde die

Einen weiteren Beweis dafür, dass diese Interferenzen durch die Bremsstrahlung entstehen, liefern Aufnahmen, die bei verschiedener Belastung der Röntgenröhre hergestellt sind, denn sowohl Lage wie auch Schärfe der „inneren“ Interferenzen ändert sich, wenn man die Belastung ändert, während die anderen Interferenzen, z. B. A_3 und A_7 , die von der $Cu-K\alpha$ -Strahlung herrühren, vollkommen unverändert bleiben. Die von HESS und TROGUS für die Berechnung des Elementarkörpers verwendeten „inneren“ Interferenzen stammen also sicher von der Bremsstrahlung.

Auch in bezug auf die Identitätsperiode auf der Faserachse kommen wir zu etwas anderen Ergebnissen als HESS und TROGUS. Eine Verdoppelung der diatropen Interferenzen haben wir bei hinreichend engen Blenden und dünnen Präparaten nie beobachtet, da aber die Berechnung der Faserperiode aus normalen und schiefen Faserdiagrammen wegen der mehr oder weniger undeutlichen Ausprägung der Schichtlinien unsicher ist, haben wir Schwenkaufnahmen¹⁾ in einer DEBYE-Kammer um eine auf der Faserachse senkrecht stehende Richtung ausgeführt. So kann man die Basis in mehreren Ordnungen genau vermessen. Wir haben gefunden, dass die Faserperiode der Methylcellulose $10.3 \pm 0.2 \text{ \AA}$ beträgt und demnach identisch ist mit der von nativer Cellulose.

Um jeden Zweifel auszuschliessen, haben wir eine Schwenkaufnahme in derselben DEBYE-Kammer auch mit einem Präparat, das zur Hälfte aus Ramie und zur Hälfte aus Methylcellulose bestand, hergestellt, ein geringer Unterschied in der Identitätsperiode der beiden Substanzen wäre hier schon durch eine Verdoppelung der Basisinterferenzen bemerkbar geworden. In der Fig. 1 ist eine so erhaltene Schwenkaufnahme abgebildet, auf welcher man zunächst übereinander die Äquator-

Fokussierungsaufnahme mit monochromatischer Strahlung so wiederholt, dass sie sicher stärker belichtet war als die erste, was man an der Intensität der wichtigsten Äquatorinterferenzen eindeutig feststellen kann. (Bei 50 Kilovolt und 10 Milliamp. wurde die nichtmonochromatische Aufnahme 30 Minuten exponiert, während die monochromatische 12 Stunden lang belichtet wurde.) Mit monochromatischer Strahlung traten die inneren Interferenzen nicht auf, obwohl sie, wenn sie von der $Cu-K\alpha$ -Strahlung herrühren würden, sicher stärker aufgetreten wären als bei der ersten Aufnahme.

¹⁾ Diese Aufnahmemethode ist zuerst von J. HENGSTENBERG (Z. Krist. **69**, 271, 1928) angewendet worden. Wir haben uns durch Schwenkaufnahmen von nativer Cellulose und von gedehntem Kautschuk davon überzeugt, dass die Vermessung der Interferenzen an der horizontalen Mittellinie zu denselben Werten der Faserperiode ($10.3 \pm 0.1 \text{ \AA}$ bzw. $8.1 \pm 0.1 \text{ \AA}$) führt, die man auch aus den scharfen und punktreichen Faserdiagrammen dieser Substanzen berechnet hat.

interferenzen (101) , $(10\bar{1})$, (002) der nativen Cellulose und die von HESS und TROGUS mit A_3 und A_7 bezeichneten Äquatorpunkte der Methylcellulose erkennt. An der horizontalen Mittellinie erscheinen in mehreren Ordnungen die Basisinterferenzen¹⁾ beider Substanzen, und zwar nicht verdoppelt. Es sind ferner am Diagramm die Stellen gekennzeichnet, wo die Interferenzen bei einer Faserperiode von 10.3 bzw. 11.3 \AA zu erwarten sind. Wir sehen, dass (020) , (030) , (040) und (060) genau dort erscheinen, wo sie bei einer Identitätsperiode von 10.3 \AA auftreten müssen.

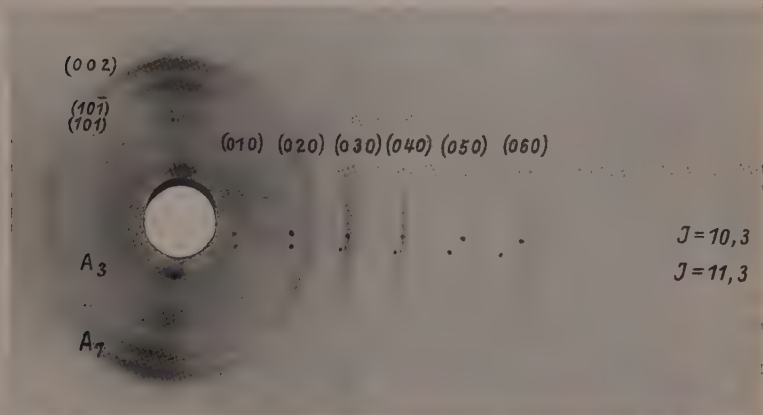


Fig. 1. Schwenkaufnahme eines Faserpräparats bestehend aus Ramie und Methylcellulose in einer DEBYE-Kammer ($Cu-K$ -Strahlung, $2r = 124.9 \pm 0.2 \text{ mm}$) um eine auf der Faserachse senkrecht stehende Richtung ($I = 10.3 \pm 0.2 \text{ \AA}$).

Die Auswertung von Faserdiagrammen mit der POLANYISCHEN Schichtlinienbeziehung bzw. der BRAGGSCHEN Beziehung haben wir mit Herrn HESS und TROGUS eingehend durchgesprochen und wir möchten hier nur auf die diesbezügliche Veröffentlichung der Herren HESS und TROGUS hinweisen.

¹⁾ Der Einwand, dass die vermessenen Interferenzen nicht den diatropen Netzebenen entsprechen, kann darum nicht erhoben werden, weil man neben den vermessenen Linien dann auch die den diatropen Netzebenen entsprechenden Linien sehen müsste, aber auch die Länge der Bögen spricht gegen die Annahme, dass sie nur von den diatropen Netzebenen benachbarter Flächen herrühren.

²⁾ HESS und TROGUS, loc. cit.

Zur Kenntnis des Röntgen-Faserdiagrammes von Trimethylcellulose und von Triacetylcellulose. II¹⁾.

Von

K. Hess und C. Troguš.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 6. 30.)

Für das Faserröntgendiagramm der Trimethylcellulose wird festgestellt, dass bei Anwendung von streng monochromatischer Strahlung, die bei *Ni*-gefilterter *Cu*-Strahlung auftretenden äquatorialen Interferenzen A_0 und A_1 nicht sicher beobachtet werden, so dass diese Interferenzen sehr wahrscheinlich durch Bremsstrahlung verursacht sind. Aus Schräg- und Schwenkaufnahmen geht hervor, dass die auch für zahlreiche anderen Celluloseester typischen breiten meridialen Reflexe zur Bestimmung der Faserperiode ungeeignet sind. Bei faseriger Triacetylcellulose II lässt sich die komplexe Natur der meridialen Reflexe eindeutig nachweisen. Als Mindestwert der Faserperiode ergibt sich aus den meridialen Reflexen für dieses Cellulosederivat $10.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$, ein Wert, der mit dem durch Bestimmung aus den Schichtlinienprodukten erhaltenen Wert innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmt.

1. Trimethylcellulose.

Bei einem vorläufigen Versuch, aus dem Faserdiagramm das Translationsgitter der Trimethylcellulose zu bestimmen, ergab sich die Möglichkeit, alle im Diagramm beobachteten Interferenzen durch ein rhombisches Gitter mit der Elementarzelle $a = 21.3 \text{ \AA}$, $b = 25.6 \text{ \AA}$ und c (Faserachse) $= 11.3 \text{ \AA}$ befriedigend wiederzugeben.

Ausschlaggebend für die Wahl dieser Translationsperioden waren im wesentlichen zwei Momente. Bei der Aufnahme der Trimethylcellulose nach der Fokussierungsmethode zeigten sich nahe am Durchstosspunkt auf dem Äquator zwei den Netzebenenabständen 21.3 und 25.6 \AA entsprechende Punkte, die wir zunächst als die ersten Ordnungen der äquatorialen Hauptintensitäten ansahen. Aus diesen entnahmen wir die a - und b -Achse. Andererseits traten schon bei den senkrechten Aufnahmen auf dem Meridian intensive und breite Sieheln

¹⁾ I. Vgl. Z. physikal. Ch. (B) 4, 321, 1929. Die dankenswerte Zusendung der voranstehenden Abhandlung der Herren MARK und v. ŠTĚSICH vor der Drucklegung ermöglicht es, die Wiedergabe weiterer Versuche anschliessend folgen zu lassen, die zur Klärung der schwer zu übersehenden Verhältnisse unternommen wurden, und die uns in einigen Punkten zu einem von der Auffassung dieser Autoren etwas abweichenden Ergebnis geführt haben.

auf, die deutlich verdoppelt waren. Die untere Sichel der Verdoppelung ergab bei Deutung als diatroper Punkt eine Faserperiode von 11.3 \AA und damit die c -Achse. Wählte man die Mitte der verdoppelten Sichel als Tiefstpunkt der Schichtlinie, so erhielt man eine Faserperiode von 10.4 \AA . Aus Gründen, auf die unten nochmals eingegangen wird, wurde die grössere Faserperiode gewählt. Aus dem Schichtlinienprodukt konnte die Faserperiode nicht sicher ermittelt werden, weil die Interferenzen auf den Schichtlinien längs des DEBYE-SCHERRER-Kreises verbreitert waren. Wir haben dabei auf die noch bestehenden Unsicherheiten in der Gitterbestimmung ausdrücklich¹⁾ hingewiesen.

Die bereits früher in Aussicht gestellte²⁾, inzwischen auch von den Herren MARK und v. SUSICH durchgeführte Untersuchung der Methylcellulose mit streng monochromatischer Strahlung zeigte, dass die nahe am Durchstosspunkt liegenden Interferenzen wahrscheinlich doch von der Bremsstrahlung herrührten und nicht zum monochromatischen Diagramm gehörten.

Die Aufnahmen wurden mit an Calcit reflektierter Kupfer- $K\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Die Belichtungszeiten waren etwa zehnmal so lang wie bei entsprechenden Aufnahmen mit nickelgefilterter Kupfer- K -Strahlung. Bei der Fokussierungsaufnahme wurde dasselbe Präparat wie bei den früheren Aufnahmen (ein 12 mm dickes und 0.7 mm breites Faserbündel) senkrecht durchstrahlt. An den Stellen, an denen bei Aufnahmen mit nickelgefilterter Strahlung starke Schwärzungen lagen, ist keine sicher erkennbare Schwärzung vorhanden.

Das Ergebnis schliesst selbstverständlich Translationsperioden a und b von der angenommenen Grösse nicht aus, da z. B. im Falle eines basiszentrierten rhombischen Elementarkörpers die Reflexe erster Ordnung fehlen müssen³⁾.

Zur Klärung der Faserperiode c wurden die Verhältnisse durch weitere Schrägaufnahmen untersucht. Es wurde eine Serie von Schrägaufnahmen gemacht, wobei der Winkel der Reihe nach die Werte 8° , 12° , 16° , 20° und 24° betrug. Auf jeder Aufnahme wurde dann die Lage der meridialen Sichel vermessen, und nach der BRAGGSchen Beziehung der zugehörige Netzebenenabstand ermittelt; zur Erzielung einer besseren Vergleichbarkeit ist noch jeder dieser Abstände mit dem Index der betreffenden Schichtlinien multipliziert. Das Ergebnis der Messungen ist in Tabelle 1 zusammengestellt und zeigt, dass alle meridialen Sichel bei Schiefstellung zunächst gegen den Durchstosspunkt zu und dann wieder rückläufig wandern, wie man es auch

1) Loc. cit. S. 323.

2) Loc. cit. S. 328.

3) Wie z. B. bei Cellulose.

theoretisch erwarten muss, wenn man die im aufrechten Diagramm auftretenden meridialen Sichel nicht als diatropen Punkte betrachtet; in der meridialen Mittellinie treten nämlich mit wachsender Schrägstellung zunächst die Reflexe niedriger indizierter Ebenen und dann bei dem Winkel, welcher dem Glanzwinkel der diatropen Ebene entspricht, wieder Reflexe höher indizierter Ebenen auf. Da nun der Netzebenenabstand D_0 der grösste von allen Netzebenen derselben Schichtlinie ist, so kann der aus der tiefsten meridialen Sichel errechnete D -Wert nur grösser oder gleich D_0 sein. Hieraus ergibt sich aus der zweiten Schichtlinie

$$D_0 \cong 10.58 \text{ \AA},$$

aus der dritten Schichtlinie

$$D_0 \cong 10.47 \text{ \AA},$$

aus der vierten Schichtlinie

$$D_0 \cong 10.56 \text{ \AA},$$

und aus der fünften Schichtlinie

$$D_0 \cong 10.35 \text{ \AA}.$$

Tabelle 1. Schrägaufnahmen¹⁾ von Methylcellulose.

Eingestellt auf Schichtlinie	M_2	M_3	M_4	M_5
0	10.28	10.14	—	—
2	10.4	10.29	10.4	—
3	10.58	10.44	10.52	—
4	10.5	10.47	10.48	10.35
4	10.4	10.29	10.56	10.25
5	10.4	10.44	10.56	10.35
6	10.24	10.23	10.4	10.25

Eine Kontrolle hat man darin zu sehen, dass die grössten beobachteten D -Werte bei Schrägstellungen beobachtet werden, die ungefähr dem Glanzwinkel einer Ebene mit $D = 10.7 \text{ \AA}$ entsprechen.

Um die in Tabelle 1 erkennbaren Schwankungen der Werte sicherzustellen, wurden die einzelnen Aufnahmen in der Verschiebekamera unter möglichst gleichen Bedingungen mit ausgeblendetem Meridian wiederholt. Hierbei zeigt sich mit zunehmendem Neigungswinkel eine auf dem Film deutlich erkennbare Verkleinerung des Ab-

¹⁾ Bei den Schrägaufnahmen wurde in allen Fällen eine Schlitzblende mit einem Schlitz von 2 mm Länge und 0.3 mm Breite verwendet. Die Schlitzblende stand senkrecht zur Faserachse. Die Messgenauigkeit entspricht $\pm 0.1 \text{ \AA}$.

stands der meridialen Sicheln. Kontrollaufnahmen an einem Stäbchen von Kupferhydroxyd in derselben Apparatur ergaben, dass der beobachtete Effekt der Linienverschiebung im Falle der Trimethylcellulose nicht durch Justierungsfehler vorgetäuscht ist.

Ebenso wie in der vorangehenden Abhandlung wurden auch Aufnahmen in der Schwenkkamera ausgeführt. Dieser Weg zur Klärung der Verhältnisse auf dem Meridian ist deshalb unsicher, weil dabei die Möglichkeit von Überlagerungen von Reflexen besteht und Interferenzen auf dem Meridian erscheinen, die sicher nicht diatropen Ebenen entsprechen, denn alle Reflexe einer Kombination von Vierpunktdiagrammen, wie es das Faserdiagramm darstellt, reflektieren bei entsprechender Winkelstellung zwischen Faserachse und Röntgenstrahl auf den Meridian. Bei unterexponierten Aufnahmen ist dann zu erwarten, dass nur die intensivsten Reflexe beobachtet werden, und das sind bei fast allen Derivaten der Cellulose neben einzelnen Äquatorpunkten die meridialen Sicheln.

Die Aufnahme in der Schwenkkamera¹⁾ ergab, dass auf der meridialen Mittellinie der zweiten und dritten Schichtlinie eine Interferenz beobachtet wird, die einem Netzebenenabstand von 10.4 \AA entspricht, dass aber bereits bei der nächsten Schichtlinie Unregelmässigkeiten auftreten. Ausserdem beobachtet man auf dem Film deutlich erkennbare Interferenzstreifen, die zwar der Lage nach β -Interferenzen von M_2 , M_3 , M_4 , M_5 und M_6 sein könnten, die aber ihrer Ausbildung nach nicht allein von β -Reflexen herrühren können.

Jedenfalls gelingt es nicht, sämtliche meridialen Sicheln als die verschiedenen Ordnungen ein und derselben diatropen Ebene zu deuten. Vielmehr weisen die auf der zweiten und dritten Schichtlinie beobachteten Interferenzen auf Netzebenenabstände von 10.3 bis 10.4 \AA hin, während die auf der vierten und sechsten Schichtlinie beobachteten Interferenzen Netzebenenabständen von 10.52 bzw. 10.57 \AA entsprechen.

Aus diesen Versuchen glauben wir doch mit hinreichender Sicherheit entnehmen zu können, dass die Verhältnisse im Faserdiagramm der Methylcellulose, im besonderen auf dem Meridian wesentlich komplizierter liegen, als man ohne weiteres anzunehmen geneigt ist. Auf Grund des Nachweises einer Verschiebung der meridialen Sicheln erscheint es ausgeschlossen, dass die in den aufrechten Aufnahmen

1) Durchmesser der Kamera 142.6 mm .

beobachteten meridialen Sicheln den diatropen Netzebenen zuzuordnen sind.

Ein sicheres Urteil über die Grösse der Faserperiode bei Trimethylcellulose lässt sich aus dem vorliegenden Material nicht entnehmen. Die Schichtlinien selbst sind zu stark verbreitert, um eine genaue Vermessung zu ermöglichen und die Bestimmung der Faserperiode aus dem Netzebenenabstand der diatropen Ebene scheitert daran, dass es bisher nicht gelang, die diatrope Ebene als solche zu identifizieren und insbesondere in einer Reihe von höheren Ordnungen festzustellen.

Die voranstehenden Angaben sollen zeigen, dass Argumente vorhanden sind, die auf eine grössere Faserperiode als 10.3 \AA hinweisen. Eine grössere Sicherheit liesse sich durch entsprechende Präzisionsaufnahmen mit streng monochromatischer Strahlung erreichen; doch möchten wir bemerken, dass auch eine präparative Verbesserung in bezug auf die Einheitlichkeit der Präparate¹⁾ die Röntgenuntersuchung weiter fördern dürfte (vgl. dazu die Ausführungen über Acetylcellulose II).

Vielleicht lässt sich das Zahlenmaterial der Diagramme besser deuten, wenn man annimmt, dass die Kristallite triklin sind oder die Faserachse auch im Mittel der Streuung nicht genau einer rationalen Richtung im Gitter entspricht.

2. Triacetylcellulose II.

Die bei der Methylcellulose festgestellten Verhältnisse finden sich bei zahlreichen anderen faserigen Derivaten der Cellulose wieder. Am eingehendsten haben wir bisher das Diagramm der Acetylcellulose II untersucht. Dabei erschwerten zunächst ganz analog wie bei der Auswertung der Methylcellulose breite meridiale Sicheln eine exakte Ermittlung der Faserperiode. Durch die Verfeinerung der Darstellung faseriger Triacetylcellulose II ist es aber neuerdings gelungen, wesentlich schärfere Röntgendiagramme zu erhalten, bei denen die in Frage stehenden meridialen Sicheln eindeutig in erkennbarer Weise in dem Sinne aufgespalten sind, wie es bei den schwieriger zu beurteilenden Diagrammen der Trimethylcellulose von uns angenommen wurde. Man beobachtet z. B. im Faserdiagramm der Acetylcellulose II (vgl. Fig. 1) schon bei aufrechten Aufnahmen auf der dritten Schichtlinie

¹⁾ Man vgl. dazu K. HESS, C. TROGUS, W. OSSWALD und K. DZIENGEL, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 1. 1930.

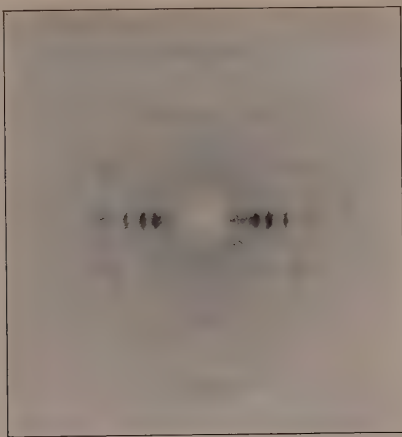


Fig. 1. Faserröntgendiagramm von Triacetylcellulose II.

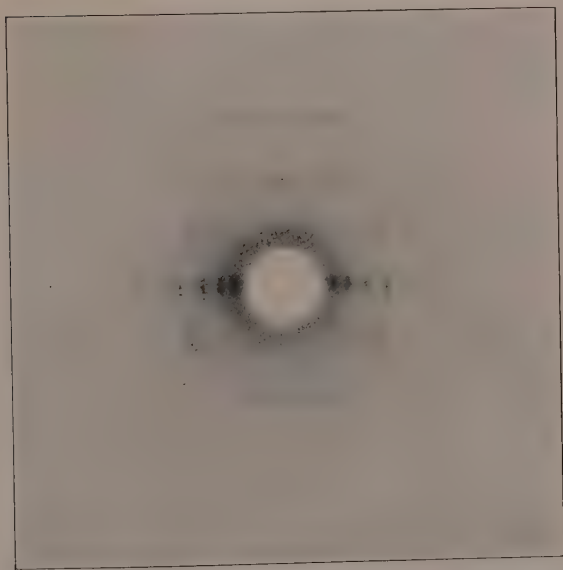


Fig. 2. Faserröntgendiagramm von Triacetylcellulose II, auf dritte Schichtlinie eingestellt ($\beta = 77^\circ$ bis 78°). Man erkennt deutlich die Aufteilung der meridionalen Sichel.

eine deutliche Aufteilung der meridialen Sichel zu drei Intensitätsmaxima, von denen das untere einer Faserperiode von $10.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$ entspricht. Bei ungefilterter Kupfer-K-Strahlung zeigen auch die β -Reflexe dieselbe Aufteilung. Besonders deutlich wird diese Aufteilung bei Schrägaufnahmen, die auf die dritte Schichtlinie eingestellt sind (vgl. Fig. 2, $\beta = 77^\circ$ bis 78°).

Die relativ scharfen neuen Diagramme der Acetylcellulose II ermöglichen eine Bestimmung der Faserperiode aus den Schichtlinienreflexen. In Tabelle 2 ist das Ergebnis der Bestimmung aus den Schichtlinienprodukten zusammengestellt, wonach sich für die Faserperiode der Acetylcellulose II $10.8 \pm 0.3 \text{ \AA}$ (Mittelwert zwischen 10.56 und 11.08 \AA) ergibt.

Tabelle 2.

Bestimmung der Faserperiode von Triacetylcellulose II.

Schichtlinien-Interferenz	Intensität	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	d in \AA	Schichtlinienprodukt	Faserperiode	Bemerkungen
I_1	sch.	0.0103	7.61	0.139	11.0 ₈	schlecht vermessbar
I_2	sch.	0.0133	6.79	0.139	11.0 ₈	" "
I_3	s.sch.	0.0182	5.75	0.140	11.0 ₁	" "
I_4	st.	0.0227	5.12	0.143	10.7 ₆	Doppelpunkt aufteilbar
I_5	s.sch.	0.0327	4.29	0.143	10.7 ₆	
II_0	st.	0.0202	5.43	0.282	10.9 ₂	wahrscheinlich diatrop
II_1	mst.	0.0252	4.88	0.282	10.9 ₂	
II_2	mst.	0.0289	4.54	0.282	10.9 ₂	
II_3	sch.	0.0383	3.95	0.286	10.7 ₇	
III_0	mst.	0.0482	3.52	0.428	10.8 ₀	diatrop
III_1	st.	0.0524	3.36	0.438	10.5 ₆	

Man kann daher auch für die Acetylcellulose aus der Lage der diatropen Interferenzen folgern, dass der Minimalwert der Faserperiode $10.7 (\pm 0.1) \text{ \AA}$ und nicht 10.3 \AA ist¹⁾.

Zusammenfassend geht aus dem Vorangehenden hervor, dass die Auswertung von Röntgendiagrammen von Celluloseestern und -äthern

¹⁾ Vergleicht man damit die Bestimmung der Identitätsperiode in der Faserachse für ein von NÁRAY-SZABÓ und v. STSICH (Z. physikal. Ch. 134, 268. 1928) untersuchtes Faseracetat, so werden die dort angegebenen stark schwankenden Einzelbestimmungen (Streuung 10.1 bis 10.7 \AA) durchaus verständlich, indem die Punkte (nach dortiger Bezeichnung) C_0^{II} ($d = 10.4$) und C_0^{III} ($d = 10.7$) den wahren diatropen Punkten am nächsten liegen, während z. B. C_1^{II} ($d = 10.1$) ein pseudodiatroper Punkt ist.

bereits bei der Bestimmung der Faserperiode auf Schwierigkeiten stösst. Nachdem weiterhin beobachtet worden ist¹⁾, dass für jedes Cellulosederivat mindestens zwei Formen existieren, besteht die Gefahr, dass die untersuchten Faserpräparate nicht einheitlichen Substanzen, sondern Substanzgemischen entsprechen. Ein derartiger Fall liegt z. B. sicher bei den Faseracetaten der bisher üblichen Darstellungsverfahren vor. †

In diesem Sinne weisen wir darauf hin, dass der Nachweis einer Konstanz der Faserperiode bei Celluloseestern bzw. -äthern bisher noch in keinem Falle geglückt ist.

Zu der Bemerkung auf S. 329 unserer I. Mitteilung „Die Ausbildung der meridialen Sichel und die Länge der Interferenzpunkte auf den Schichtlinien erschwert . . . die exakte Bestimmung der Faserperiode“, möchten wir noch folgendes hinzufügen:

Die Anwendung der POLANYISchen Schichtlinienbeziehung darf nur mit besonderer Vorsicht auf Röntgendiagramme angewendet werden, die, wie z. B. bei Celluloseestern und -äthern, eine erhebliche Streuung der Kristallitlagen²⁾ aufweisen. Die in der meridialen Mittellinie beobachteten langen sichelförmigen Interferenzen können nämlich von Netzebenen herrühren, die bei idealer Faserstruktur ein dieser Mittellinie benachbartes Vierpunktdiagramm ergeben würden; durch die Streuung der Kristallitlagen sind dann die vier Interferenzmaxima zu zwei sichelförmigen Interferenzen längs des zugehörigen DEBYE-SCHERRER-Kreises, nicht aber längs der zugehörigen Schichtlinie verschmiert. Dabei werden häufig Maxima in der Mittellinie beobachtet, deren Mittelpunkte nicht auf der Schichtlinie liegen. Zur Auswertung solcher Maxima darf nur die BRAGGSche, nicht aber die POLANYISche Beziehung herangezogen werden.

Ähnlich liegt der Fall, wenn die diatrophe Ebene zufolge der Streuung der Kristallitlagen schon bei senkrechten Aufnahmen reflektiert. Auch auf diese Punkte darf nur die BRAGGSche, nicht aber die Schichtlinienbeziehung angewendet werden. Bei den ersten drei Schichtlinien der meisten Cellulosederivate liegen gewöhnlich die

¹⁾ K. HESS und C. TROGUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1986. 1928. Z. physikal. Ch. (B) **5**, 161. 1929. **7**, 1. 1930. C. TROGUS, Probleme der Zellulosechemie, Zellstoff und Papier **1930**, S. 327. ²⁾ Vgl. dazu K. HESS, C. TROGUS, N. LUBITSCH und L. AKIM, Koll. Z. **51**, 89. 1930.

Unterschiede innerhalb der Messgenauigkeit, während bei den hohen Schichtlinien die Unterschiede deutlich sind.

In Anm. 3 auf S. 329 der früheren Mitteilung „die formale Anwendung der POLANYISchen Schichtlinienbeziehung für senkrechte Aufnahmen ist nur auf die erste bis dritte Schichtlinie exakt möglich . . . bei der vierten Schichtlinie ergeben sich schon deutliche Abweichungen, die im Widerspruch mit dem BRAGGSchen Reflexionsgesetz stehen“, sollte zum Ausdruck gebracht werden, dass im Sinne der obigen Ausführungen die formale Anwendung der POLANYISchen Schichtlinienbeziehung für senkrechte Aufnahmen auch bei tatsächlich senkrecht gemachten Aufnahmen nicht vorbehaltlos möglich ist und unter Umständen Werte liefert, die im Widerspruch mit dem BRAGGSchen Reflexionsgesetz stehen. Nicht gesagt werden sollte hierdurch, dass die POLANYISche Schichtlinienbeziehung grundsätzlich mit dem BRAGGSchen Reflexionsgesetz im Widerspruch steht. Wir bedauern, dass die Anmerkung von uns so unglücklich formuliert wurde, dass man sie in diesem Sinne missverstehen kann.

Wir glaubten, auf diese Dinge hinweisen zu müssen, weil in der diskutierten Arbeit von H. MARK¹⁾ ein Versehen vorliegt, indem dort die POLANYISche Schichtlinienbeziehung für aufrechte Aufnahmen zur Kontrolle der Faserperiode aus schiefen Aufnahmen herangezogen wurde.

Wie uns Herr MARK mitteilt, ist tatsächlich nicht so wie aus dem Text hervorgeht gerechnet worden. Wir sind nach einer eingehenden Aussprache mit Herrn MARK darin einig, dass die Identitätsperiode der Cellulose in der Faserachse einwandfrei bestimmbar ist.

Herrn K. WEISSENBERG möchten wir für seine freundliche Beratung unsern herzlichen Dank aussprechen.

Ebenso ist es uns eine angenehme Pflicht, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Bereitstellung von Mitteln zu danken, die diese Untersuchung ermöglicht hat.

¹⁾ H. MARK, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2993. 1926.

Zur Kenntnis des Röntgendiagramms von Papier. Höhere Orientierungen bei Cellulosematerialien. II¹⁾.

Von

Kurt Hess und Carl Trogus.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 7 Figuren auf 2 Tafeln.)

(Eingegangen am 2. 6. 30.)

Aus Röntgendiagrammen von Papieren aus mercerisierter und aus natürlicher Cellulose und denen von Kaolin geht hervor, dass Cellulose im Papier höher orientiert ist als in den Fasern und dass bei Verwendung von Kaolin als Füllstoff dieses gleichfalls orientiert eingelagert ist.

Aus einer Röntgenuntersuchung verschiedener Cellulosematerialien war hervorgegangen, dass Deformationsstrukturen der Cellulose eine grössere Verbreitung haben als bisher angenommen wurde. Im besonderen zeigten auch zahlreiche Papiersorten bei der Durchstrahlung in verschiedenen Richtungen Röntgendiagramme mit teilweise starken Richteffekten, die besonders bei der Durchstrahlung parallel der Papierfläche zum Ausdruck kommen [Fig. 1²⁾]. Dabei zeigen sich auf dem Äquator neben den Interferenzen der natürlichen Cellulose 1 0 1, 1 0 $\bar{1}$ und 0 0 2 noch zwei scharfe Interferenzen B_0 und B'_0 , von denen B_0 der Lage nach mit der Interferenz 1 0 1 der Hydratcellulose praktisch zusammenfällt. Die Interferenz B'_0 ist der Lage nach die zweite Ordnung der Interferenz B_0 . Demgegenüber sind die Interferenzen 1 0 $\bar{1}$ und 0 0 2 der Hydratcellulose nicht sicher aufzufinden.

Zur Klärung dieser Unsicherheit war die Untersuchung eines nachweislich aus Hydratcellulose hergestellten Papiers in Aussicht gestellt, worüber wir im folgenden kurz berichten³⁾. In Fig. 2 und 3 sind die Röntgendiagramme bei Durchstrahlung parallel und senkrecht zur Papierfläche wiedergegeben. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Vermessung der Diagramme dieses Papiers und der des Diagramms der Fig. 1, sowie eines sicher nur aus natürlicher Cellulose bestehenden

¹⁾ I. Mitteilung: Naturw. 18, 437. 1930. ²⁾ Das Röntgendiagramm entspricht einem guten Briefpapier (M. K.-Papier, 11·8% Asche). ³⁾ Auch diese Papierherstellung verdanken wir dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn Dr. H. WENZL. Das Papier war aus mit 17·5 Gewichtsproz. Natronlauge mercerisiertem Zellstoff bereitet worden. Aschengehalt des Papiers 0·26%.

Papiers¹⁾ zusammengestellt. Aus der Tabelle geht hervor, dass mit Ausnahme von B_0 und B'_0 die Interferenzen der Diagramme der beiden normalen Papiere vollkommen mit denen natürlicher Cellulosefasern übereinstimmen. Die Interferenzen des Papiers aus mercerisierter Cellulose sind mit denen mercerisierter Cellulosefasern identisch. Bei dem Papier aus mercerisierter Cellulose ist die Interferenz 1 0 1 bei Durchstrahlung senkrecht zur Papierfläche nur sehr schwach bzw. überhaupt nicht ausgebildet, bei Durchstrahlung parallel zur Papierfläche tritt sie dagegen stark auf. Weitere Unterschiede gegenüber der mercerisierten Faser bestehen darin, dass die Interferenz 1 0 $\bar{1}$ bei paralleler Durchstrahlung schwächer, bei senkrechter Durchstrahlung dagegen stärker als die Interferenz 0 0 2 ist.

Tabelle 1.

Interferenz	Nat. Cellu- lose- fasern	Merc. Cellu- lose- fasern	Papier aus merc. Cellu- lose	Asche- armes Papier (0.3%)	Asche- reiches Papier (11.8%)	Kaolin auf Cellitfolie durchstrahlt	
						senkrecht	parallel
1 0 1 nat. . .	6.02	—	—	6.1	6.2	—	—
1 0 1 merc. B_0	—	7.2—7.5	7.3	—	(7.1—7.3)	—	7.2 ²⁾
1 0 $\bar{1}$ nat. . .	5.24	—	—	5.14	5.2	—	—
1 0 $\bar{1}$ merc. .	—	4.4—4.6	4.5	—	—	—	—
0 0 2 nat. . .	3.97	—	—	4.0	4.0	—	—
0 0 2 merc. .	—	4.1	4.1	—	—	—	—
1 2 0	—	—	—	—	—	—	—
0 2 1 nat. . .	4.4	—	—	4.45	4.45	(4.4)	—
0 2 1 merc. .	—	4.55	4.5	—	—	—	—
B'_0	—	—	—	—	(3.6)	—	3.68

Die Verhältnisse bei dem Papier aus Hydratcellulose liegen also ganz ähnlich wie bei Cellophan und Transparit. Die zweite Ordnung der Interferenz 1 0 1 konnte auch bei Schwenkaufnahmen des Papiers aus mercerisierter Cellulose (Schwenkachse parallel der Ebene 1 0 1) nicht aufgefunden werden. Da ausserdem die Lage der in Frage stehenden Interferenz B_0 (vgl. Fig. 1) mitunter ein klein wenig gegenüber der Lage der Interferenz 1 0 1 der Hydratcellulose verschieden ist³⁾, liegt die Vermutung nahe, dass die Interferenzen B_0 und B'_0 nicht von Hydratcellulose herrühren.

¹⁾ Dabei wurde die in Fig. 6 bzw. 7 der I. Mitteilung wiedergegebene Papiersorte verwendet. ²⁾ Diese Intensität scheint bei den verschiedenen Kaolinsorten etwas verschiedene Lage zu haben. ³⁾ Vgl. I. Mitteilung S. 438 Anm. 1.

Da für diese verhältnismässig scharfen Interferenzen die zur Leimung des Papiers verwendeten Materialien kaum in Betracht kommen, diese Interferenzen vielmehr auch bei nicht oder nur schwach geleimten Papieren sehr deutlich hervortreten, so müssen die bei der Papierherstellung verwandten mineralischen Füllstoffe für diese Interferenzen in Betracht gezogen werden, trotzdem das Röntgendiagramm der Papieraschen keine Linie aufweist, die mit diesen Interferenzen übereinstimmt (vgl. z. B. Fig. 4). Von den als Füllstoffe in Betracht kommenden Substanzen zeigt Bariumsulfat keine mit B_0 und B'_0 übereinstimmende Interferenz. Dagegen zeigen die von uns untersuchten Kaolinsorten zwei Interferenzen, die den in Frage stehenden Papierinterferenzen vollkommen entsprechen.

Nimmt man deshalb an, dass die bei paralleler Durchstrahlung des Papiers auftretenden Interferenzen B_0 und B'_0 tatsächlich von Kaolin herrühren, die bei senkrechter Durchstrahlung nicht zu beobachten sind, so muss man folgern, dass das Kaolin im Papier gerichtet eingelagert ist, und zwar so, dass die den Interferenzen B_0 und B'_0 entsprechende Ebene 0 0 1 nahezu¹⁾ mit der Papieroberfläche zusammenfällt.

Diese Erscheinung wird verständlich, wenn man die Blättchenform der Kaolinkristallite in Betracht zieht und annimmt, dass die Blättchen sich bei der Papierherstellung parallel zur Papieroberfläche stellen. Die Leichtigkeit, mit der diese Orientierung der Kaolinkristallite tatsächlich erzielt werden kann, geht aus folgendem Versuch hervor. Streicht man eine mit Wasser angerührte Kaolinpaste auf einer amorphen Filmunterlage²⁾ in dünner Schicht auf und durchstrahlt nach dem Eintrocknen der Paste senkrecht und parallel zur Filmoberfläche, so erhält man die in Fig. 5 und 6 wiedergegebenen Röntgendiagramme. Fig. 7 zeigt zum Vergleich das Diagramm des Kaolinpulvers in ungeordnetem Zustand.

Der Vergleich der Interferenzen der Fig. 5 mit denen des Papiers der Fig. 1 lässt deutlich erkennen, dass bei paralleler Einstrahlung das auf dem Film ausgebreitete Kaolinpulver nur die Interferenzen zeigt, die auch bei der Durchstrahlung von kaolinhaltigem Papier

1) Vgl. F. RINNE, Z. Krist. **61**, 118 bis 119. 1925. Kaolin kristallisiert monoklin-holoedrisch. Achsenverhältnis 0.5748:1:1.5997; $\beta = 83^\circ 11'$. Vgl. dazu ROSENBUSCH und MÜGGE, Mikroskopische Physiographie, Bd. I, 2, S. 590. Stuttgart 1927.

2) Ein dünner Cellitfilm, der unter den Aufnahmebedingungen kein Röntgendiagramm liefert.

auftreten. Man kann daher mit grosser Sicherheit folgern, dass die Interferenzen B_0 und B'_0 bei Papier von Kaolinkristalliten herrühren, die orientiert eingelagert sind¹⁾.

Beim Veraschen des Papiers verwandelt sich das Kaolin in das wasserärmere Metakaolin, das ein anderes Röntgendiagramm wie Kaolin zeigt²⁾, und dessen Bildung bekanntlich bei 550° C erfolgt.

Bei einer derartigen Struktur des Papiers liegt es nahe, die Güte eines Schreibpapiers, dem bekanntlich verhältnismässig grosse Kaolinmengen zugesetzt werden, mit dem Grad dieser Orientierung der Kaolinkristallite in Zusammenhang zu bringen, in dem Sinne, dass die Schreibfläche der durch die Interferenzen B_0 und B'_0 charakterisierten kristallographischen Ebene 0 0 1 der Kaolinkristallite entspricht, und dass die Cellulosefasern das Trägermaterial und der Leim die Kittsubstanz für Trägermaterial und Kaolinplättchen darstellt.

¹⁾ In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, dass der dem Kaolin chemisch nahestehende Asbest in Form des Asbestpapiers eine dem Kaolin in der Papierbahn zum Verwechseln ähnliche Lage und Orientierung der Interferenzen aufweist. ²⁾ Vgl. dazu F. RINNE, loc. cit. und Fig. 4.

Tautomerie und verwandte Erscheinungen im Lichte der Elektronentheorie der Valenz.

Von

Lew Kowarski.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 3. 30.)

Es werden einige typische Bindungsverhältnisse der organischen und anorganischen Chemie auf Grund der Begriffe des „Elektronendubletts“ und „Elektronenoktetts“ (im Sinne von LEWIS-LANGMUIR) und vor allem auf Grund des neuen Begriffes des „Polübergangs“ in rein qualitativer Weise behandelt.

A. Allgemeines.

1. Das Hauptziel der Elektronentheorie der Valenz war bisher das Studium der Verbindungskapazität der verschiedenen Elemente, d. h. die Erklärung der Zahlenverhältnisse, nach denen sich die verschiedenen Atome verbinden. Man erklärte also, warum ein Natriumatom ein und nur ein Chloratom zu binden vermag oder, warum ein Molekül $CoCl_3$ sich mit n Molekülen NH_3 vereinigen kann (wobei n von 3 bis 6 variiert) und welche Rückwirkung der Wert von n auf die Ionisierbarkeit der entsprechenden Kobaltamine haben kann.

Der Erfolg der Theorie ist auf diesem Gebiet bedeutend gewesen, und man kann sagen, dass heute ohne ihre Hilfe keine vernünftige Darlegung der anorganischen Chemie mehr möglich ist. Dagegen hat die Theorie viel weniger Einfluss auf die organische Chemie gehabt. In der Tat operiert man ja in der organischen Chemie nur mit einer kleinen Zahl von Elementen, deren Verbindungskapazität bekannt, fast unveränderlich und vor allem wenig interessant ist. Man ist so weit gekommen, streng zu beweisen, dass der Kohlenstoff immer vierwertig ist (mit Ausnahme erklärbarer Anomalien) oder zu zeigen, warum der Stickstoff bald drei-, bald fünfwertig ist — aber die Entwicklung der organischen Chemie hat davon gar keinen Vorteil gehabt. Das, was die Organiker interessiert, ist die Natur der Bindung, ihre Stabilität, ihre Ionisierbarkeit, ihre Zersplitterungsmöglichkeiten (THIELE).

Das sind nun gerade diejenigen Fragen, die die Elektronentheorie am meisten vernachlässigt hat. Man hat wohl festgestellt, dass jede einfache Bindung einem Elektronenpaar entspricht; aber anstatt die Struktur und das Verhalten dieser Paare zu studieren, interessierte

man sich bisher hauptsächlich für die Frage, wie die Paare sich zu Oktetts anordnen; dabei blieb das Oktett der Hauptbegriff der Elektronentheorie der Valenz (LANGMUIR).

Wir wollen versuchen, diese Lücke auszufüllen. In den folgenden Darlegungen nimmt das Dublett (= Elektronenpaar) den breitesten Raum ein, während das Oktett nur gegen den Schluss hin mit hereinspielt und sonst immer in zweiter Reihe steht. Wir werden zeigen, dass man es durch die Anwendung gewisser Hypothesen hinsichtlich der Natur der Dublettbindung erreichen kann, eine grosse Zahl von Erscheinungen der organischen Chemie zu einem in sich zusammenhängenden Komplex zu vereinigen.

Diese Hypothesen — oder besser, diese Postulate — besitzen gegenwärtig keine physikalisch-mathematische Rechtfertigung. Aber sie sind einfach und plausibel und sie ordnen sich so gut in die Gesamtheit der vorhandenen Theorien der organischen Chemie ein, dass man sagen kann, dass sie vom rein chemischen Standpunkt aus vollkommen gerechtfertigt sind.

2. Wir führen drei Postulate ein, von denen das zweite sich auf das erste und das dritte sich auf das zweite stützt:

Postulat I. Die Gruppe von zwei Elektronen (Dublett) ist auch dann stabil, wenn sie nicht einen Teil einer Gruppe von acht Elektronen (Oktett) bildet (und im letzteren Falle erst recht; siehe Abschn. 13). Das klassische Beispiel einer Dublettbindung ist das Molekül H_2 . Selbst in diesem einfachsten Falle besitzen wir aber kein sicheres Modell der Bindung. Das einzige, was wir mit einiger Sicherheit behaupten können, ist, dass die beiden Elektronen in bezug auf die beiden Kerne symmetrisch angeordnet sind. Die ausserordentlich geringe Ionisierbarkeit des Wasserstoffmoleküls scheint diese Hypothese zu stützen.

Wenn wir aber den einen der beiden H' -Kerne durch ein Alkali-atom ersetzen, so wird das Molekül viel stärker ionisierbar. Diese Tatsache versuchen wir intuitiv durch die Annahme zu erklären, dass „wir im Natriumhydrid das Bindungsdublett als näher am Wasserstoff denn am Natrium befindlich betrachten können; das Wasserstoffatom wird also negativ¹⁾.“

Um diesen vagen Begriff des „näher“ zu präzisieren, führen wir ein zweites Postulat ein:

¹⁾ G. N. LEWIS, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, S. 83. 1923.

Postulat II. Wenn ein Dublett zwei Atome A und B verbindet, so sind die beiden Bahnen symmetrisch in bezug auf einen gewissen Punkt (das „Dublettzentrum“), der auf der Verbindungslinie der beiden Kerne liegt.

Wenn A und B von gleicher Natur sind, so befindet sich das Dublettzentrum im gleichen Abstand von den beiden Kernen. Wenn aber die beiden Atome verschiedener Natur sind, so befindet sich das Dublettzentrum näher am weniger elektropositiven Atom (d. h. näher an dem Atom, das die grössere Affinität für die Elektronen aufweist).

Die Dublettbindung kann also alle Übergangsstufen zwischen der nichtpolaren Bindung (H_2 , Diamant) und der fast vollkommenen polaren Bindung (LiH , CH_3Na) darbieten.

Ein drittes Postulat präzisiert den Mechanismus der Ionisation eines Moleküls mit Dublettbindung:

Postulat III. Wenn eines der beiden Atome, die durch ein Dublett verbunden sind, herausgerissen und zu einem einfach geladenen Kation A^+ wird, so wird das Dublett gegen das Atom B gezogen derart, dass das Dublettzentrum mit dem Kern dieses Atoms zusammenfällt. Das System bildet so ein einfach geladenes Anion B^- .

Wenn nun das Atom B genügend elektropositiv ist (wie z. B. das Wasserstoffatom), so wird die Einverleibung der beiden Elektronen in ihm einen labilen Zustand hervorrufen. Das System strebt danach, in den ursprünglichen Zustand zurückzukehren, d. h. das Anion besitzt eine starke Affinität zum Kation. Die Ionisierung wird also schwierig (LiH) oder sogar praktisch unmöglich sein (H_2 , CH_3H).

Anders ist es, wenn das Atom B , das das Dublett trägt, durch seine anderen Valenzen an andere Atome geknüpft ist, von denen einige weniger elektropositiv sind als es selbst. In diesem Falle neigt das Anion dazu, in seinem Innern eine Umlagerung durchzuführen derart, dass der negative Pol von dem weniger elektropositiven Atom getragen wird. Diese Umlagerung entzieht im allgemeinen dem Atom B sein inneratomares Dublett; es gibt jedoch Fälle, wo das Atom B neutral wird, aber sein Dublett behält; der labile Zustand bleibt dann zum Teil erhalten.

Wir gehen jetzt daran, diese Erscheinung des Polübergangs an zahlreichen Beispielen zu studieren, und wir werden zeigen, dass ihr die meisten molekularen Umlagerungen der organischen Chemie zuzuschreiben sind.

3. Bevor wir mit diesem Studium beginnen, ist es gut, einige Änderungen der gebräuchlichen chemischen Bezeichnungsweise einzuführen, um diese für die Beschreibung der elektronischen Erscheinungen geeigneter zu machen. Die neue Bezeichnungsweise gründet sich auf die folgenden Prinzipien:

a) Die Buchstaben bezeichnen Atome, die ihrer Valenzelektronen beraubt sind („Atomreste“). Das Symbol H stellt also ein Wasserstoffatom dar, das eine positive Ladung trägt; das Symbol O bezeichnet ein Sauerstoffatom, das sechs positive Ladungen trägt usw. (für die überwiegende Mehrzahl der Elemente ist die Zahl der Ladungen ihres Atomrestes gleich der Nummer ihrer Kolonne im periodischen System).

b) Alle Valenzelektronen werden ausdrücklich bezeichnet. Die Symbole 2 und 8 kennzeichnen das Dublett und das Oktett. Ein isoliertes (freies) Elektron wird durch das Symbol θ dargestellt (das von dem schon gebräuchlichen Symbol Θ hergeleitet ist).

c) Ein Strich stellt die Spur eines Elektrons dar. So gibt im $NaCl$ das Natrium ein Elektron an das Chlor; die entsprechende Formel wird also hiernach lauten: $Na-\overset{8}{Cl}$; die des Wasserstoffmoleküls ist hiernach $H-2-H$, die des Lithiumhydrids $H-2-Li$ (unsymmetrisch, um die Dezentrierung des Dubletts darzustellen). Jedem dieser Striche kann man in Gedanken eine Richtung zuordnen; so ist im $NaCl$ oben der Strich nach rechts gerichtet; im $H-2-H$ ist der erste Strich nach rechts, der zweite nach links gerichtet.

Der Strich kann durch einen Punkt ersetzt werden: $Na\overset{8}{\cdot}Cl$.

d) Für die Ionen hat der Strich ein freies Ende: $Cl\overset{8}{-}$. Entsprechend der allgemeinen Übereinkunft wird man die Striche bei den Anionen und die Punkte bei den Kationen verwenden:



e) Abkürzungen, wie $CH_3-\overset{8}{Cl}$ an Stelle von $H-\overset{2}{\underset{2'}{\underset{H}{|}}}{C}-\overset{8}{Cl}$ werden

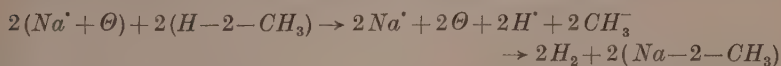
dort erlaubt sein, wo sie die Klarheit nicht beeinträchtigen.

4. In fast allen Fällen des Polübergangs, die wir studieren werden, ist das Atom, das zum Kation wird, der Wasserstoff. Diese Tatsache kommt ebenso durch die ausserordentliche Wichtigkeit zum Ausdruck,

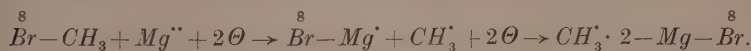
die das Kation H^+ in der organischen Chemie besitzt, wie durch die besondere Natur dieses Kations. Aus einem einzigen isolierten Proton bestehend, besitzt es eine aussergewöhnliche Beweglichkeit und bietet es sich leicht zu den kompliziertesten Vorgängen dar.

Der Wasserstoff, der kein sehr elektropositives Element ist, hat wenig Neigung, im Zustand des freien Kations zu bleiben. Um zu verhindern, dass er sich wieder mit dem Anion vereinigt (unter Rückbildung des ursprünglichen Moleküls), muss man Agentien anwenden, die das Kation H^+ fixieren und so seine Nachlieferung auf Grund des Massenwirkungsgesetzes begünstigen. Solche Agentien sind: NH_3 (es fixiert das H^+ in Gestalt des NH_4^+), starke Alkalien (die das H^+ in Gestalt des H_2O fixieren) und hauptsächlich freie Elektronen (eine Kathode oder ein Alkalimetall), die das H^+ als H_2 fixieren, das gegenüber Ionenreaktionen sehr inert ist.

Von allen Bindungen des Wasserstoffs spielt die Kohlenstoff-Wasserstoffbindung in der organischen Chemie die wichtigste Rolle. Es ist leicht zu sehen, dass selbst das stärkste Agens nicht imstande ist, die Bindung $C-2-H$ so zu zerlegen, dass der negative Pol bei dem Kohlenstoff verbleibt. In der Tat ist die direkte Reaktion der Alkalimetalle mit den gesättigten Kohlenwasserstoffen, z. B.



niemals beobachtet worden. Die alkylmetallischen Abkömmlinge, in denen das Alkyl die Rolle des Anions zu spielen scheint, bilden sich in Wirklichkeit vielmehr durch die Vermittlung des Kations Alkyl:



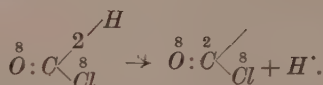
Daraus hat man zu schliessen, dass der Kohlenstoff hinreichend elektropositiv ist, so dass die Anwesenheit des inneratomaren Dubletts in ihm eine sehr starke Spannung erzeugt. Es geschieht nur in gewissen Konfigurationen, dass die Elektronegativität des Kohlenstoffs hervortritt und der Wasserstoff „durch Metalle ersetzbar“ ist. Das sind dieselben Konfigurationen, die die Eigenschaft besitzen, chromophor zu wirken (dreifache Bindung, konjugierte Doppelbindung usw.). So reagiert z. B. das Acetylen, das Fluoren, das Cyclopentadien mit den Alkalimetallen genau nach der ersteren Gleichung. Übrigens genügt für das Fluoren die Einwirkung von OH^- in der Wärme, um H^+ freizumachen; was das Acetylen anbetrifft, so genügt schon Ammoniak

bei niedrigen Temperaturen, sofern ein geeignetes Kation zu gleicher Zeit das Anion $\overset{2}{\underset{2}{\text{C}}} \begin{array}{c} \diagup 2 \\ \diagdown 2 \end{array} \overset{2}{\text{C}} -$ eliminiert (Bildung von Cu_2C_2 ; vgl. die Darstellung des Zn^{++} durch H_2S in alkalischer Lösung).

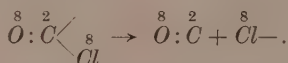
Aber dies sind nur Ausnahmefälle. Im allgemeinen ist die Ionisierung der Kohlenwasserstoffbindung von einem Polübergang begleitet.

B. Der Polübergang auf ein einwertiges Radikal (Zerlegung).

5. Einer der einfachsten Fälle, der in diese Klasse gehört, ist das Formylchlorid. Wir schreiben seiner Dissoziation folgenden Mechanismus zu; zunächst:



Da das Chlor viel stärker elektronegativer ist als der Kohlenstoff, so geht der Pol an jenes über:



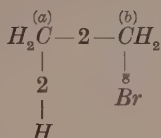
Die negative Ladung sättigt die einzige Valenz des Chlors ab; es muss sich also abspalten. Allgemein: Jeder Polübergang auf ein Atom oder auf ein einwertiges Radikal führt den Zerfall des Moleküls herbei. In unserem Falle hat man insgesamt:



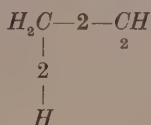
Diese Reaktion erfolgt so leicht, dass die Dissoziation des COHCl bei 0°C und schon darunter vollständig ist.

Dagegen ist die Elektronegativität des Kohlenstoffs derartig schwach, dass sie nicht genügt, das Dublett selbst in einem neutralen Molekül zurückzuhalten. Die starke Wirksamkeit der mehrfachen Bindungen ist notwendig; dies ist der Grund, weshalb der Kohlenstoff mit einem inneratomaren Dublett nur dann stabil ist, wenn seine beiden verfügbaren Valenzen an einer Doppelbindung teilnehmen. Diese Bedingung begrenzt die Existenzmöglichkeit des zweiwertigen Kohlenstoffs auf einige wenige Verbindungen, wie CO , CS , CNX (Carbylamine, Fulminate, das Anion Cyanogen; vgl. Abschn. 7), ferner $\text{C} = \text{CX}_2$ (Chloracetylen und Dichloracetylen nach NEF).

6. Die Reaktion ist etwas komplizierter, wenn sich H und X bei zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen befinden. Betrachten wir z. B. das Äthylbromid



in alkalischer Lösung; es spaltet sich ein Wasserstoffkation ab, dann ein Bromanion. Würden diese beiden Ionen von demselben Kohlenstoff (b) stammen, so würde die Reaktion zu der Verbindung

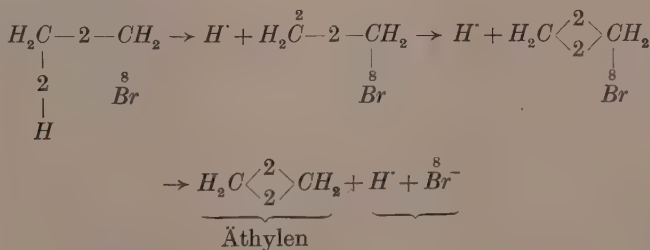


führen, die mit der geringen Elektronegativität des Kohlenstoffs bei Abwesenheit jeder besonderen Einwirkung unvereinbar ist. Dagegen ist, wenn das Wasserstoffkation von dem Kohlenstoffatom (a) stammt, die Reaktion möglich. Sie besitzt dann folgenden Mechanismus:

a) Das Kation H^+ geht fort und das Dublett überträgt sich auf das Kohlenstoffatom (a).

b) Da das Dublett nicht bei diesem Kohlenstoff bleiben kann, so wird es unmittelbar gegen das andere Kohlenstoffatom gezogen. Es bildet dann mit dem Dublett, das schon zwischen den beiden Kohlenstoffatomen vorhanden ist, eine Doppelbindung.

c) Das Kohlenstoffatom (b) erhält auf diese Weise ein fünftes Valenzelektron; das Ladungsgleichgewicht wird wieder hergestellt durch den Weggang des Anions Br^- , welches das „überschüssige“ Elektron mitnimmt:



Die Rolle des Alkali besteht bei dieser Reaktion darin, den Weggang des H^+ zu beschleunigen, indem es dieses Ion, sobald es freigesprochen ist, im H_2O -Molekül bindet. Sofern man aber an Stelle des Alkali ein Reagens einführt, das eine besondere Affinität zu dem Anion X^- besitzt, so hat man noch dieselbe Reaktion mit dem einzigen Unterschied, dass ihre verschiedenen Etappen gerade im umgekehrten Sinn durchlaufen werden. Man hat dann vor allem zuerst den Weggang des X^- , wobei sich das Kohlenstoffatom (b) positiv aufladet. Um diesen positiven Pol zu neutralisieren, kommt ein Dublett vom Kohlenstoffatom (a) herüber und es entsteht so eine Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen. Das Kation H^+ unterliegt nun keiner Anziehungskraft mehr, es spaltet sich ab, unter Mitnahme der positiven Ladung, und man hat wieder $C_2H_4 + HBr$.

Es gibt Reagenzien, die eine starke Affinität zum Anion OH^- besitzen, z. B. SO_3 (der Schwefel zieht ein viertes Sauerstoffatom an sich, entsprechend seiner Koordinationszahl). Die katalytische Wirkung gewisser Oxyde bei der Dehydrierung der Alkohole ist wahrscheinlich einer ähnlichen Affinität zuzuschreiben (erste Phase: das Oxyd entreisst dem Alkohol das OH^- ; zweite Phase: H^+ löst sich los und entreisst dem Oxyd das OH^-).

C. Der Polübergang auf ein mehrwertiges Radikal (Isomerisierung).

7. Blausäure. Wir wollen ihr provisorisch die Formel HCN oder, entsprechend der oben entwickelten Bezeichnungsweise, die Formel

$H-2.C \equiv \overset{8}{N}$ zuschreiben. Die dreifache Bindung erhöht die Elektro-negativität des Kohlenstoffs; das Dublett ist also ein wenig dezentriert und das Molekül ist ionisierbar. Die Ionisierung ist geringfügig im neutralen Mittel, wird aber verstärkt im alkalischen Mittel. Welches ist nun die Struktur des Anions? Man kann folgende Überlegung anstellen: „Der Kohlenstoff besitzt drei Elektronen im Oktett und zwei Elektronen, die er bei der Ionisierung an sich gezogen hat; er hat also eine negative Ladung zuviel, und das Anion müsste folgende Form

haben: $-\overset{2}{C} \equiv \overset{8}{N}$.“ Aber man kann mit dem gleichen Recht sagen, „dass von den vier Valenzelektronen des Kohlenstoffs zwei vom Atom zurückgehalten werden und zwei andere zum Oktett gehören. Da der Stickstoff nur fünf Elektronen liefert, so enthält das Oktett

eine negative Ladung zuviel, und das Anion sollte sich schreiben:
 $\overset{2}{C}=\overset{8}{N}-$.“ Man sieht also, dass der Unterschied zwischen dem freien Anion Cyan und dem freien Anion Isocyan rein formal ist und keiner chemischen Realität entspricht¹⁾.

Anders ist es, wenn das Anion ein Kation R' an sich zieht unter Bildung eines neutralen Moleküls; die beiden Moleküle $R-2.\overset{8}{C}\equiv\overset{2}{N}$ und $\overset{2}{C}=\overset{8}{N}-R$ sind nicht mehr identisch. Um vorherzusagen, welches der beiden Isomeren sich vorzugsweise bilden wird, hat man zwei Faktoren zu betrachten: die Richtung der Kräfte zwischen den beiden Ionen und die energetische Stabilität des gebildeten Moleküls.

Es ist leicht zu sehen, dass in dem System $\overset{2}{C} \dots \overset{8}{N}$, d. h. wenn wir die Ladungen explicit angeben, im System $(+4, -2) \dots (+5, -8)$ der negative Pol sich bei der grössten negativen Gesamtaufladung befindet, also beim Stickstoff. Die Vereinigung des Anions CN^- mit irgendeinem Kation ergibt also zunächst immer das Isocyanid $R-\overset{8}{N}=\overset{2}{C}$ neben einer minimalen Menge Cyanid $R-2.\overset{8}{C}\equiv\overset{2}{N}$. Wie immer, stellt sich auch hier ein bewegliches Gleichgewicht zwischen den beiden Formen ein. Dabei können drei Fälle vorkommen:

a) Wenn R' stark elektropositiv (z. B. ein Alkalimetall) ist, so ist die Form RCN nicht stabiler als die Form RNC , weil das Dublett dicht beim Kohlenstoff bleibt und der hieraus resultierende innere Spannungszustand in beiden Formen vorliegt.

b) Wenn R' wenig elektropositiv ist (z. B. H' oder $\frac{1}{2}Hg''$), so wird das Dublett im RCN gegen die Mitte gedrängt; die Spannung verschwindet und infolgedessen ist RCN stabiler als RNC ; ausserdem ist es gar nicht ionisierbar (das Dublett ist gegen die Mitte der Bindung gerückt!); das bewegliche Gleichgewicht wird also dauernd verschoben werden, bis der Übergang von der Form RNC in die Form RCN völlig vollzogen ist.

c) Wenn endlich R' wenig elektropositiv und im freien Zustand wenig existenzfähig ist (z. B. ein Alkyl), so wird die Beweglichkeit gehemmt, der Übergang ist unmöglich und die Form Isocyanid bleibt bestehen.

¹⁾ Vgl. G. N. LEWIS, loc. cit., S. 127 bis 128: „In accordance with this view we see that the ion CN^- is the same, whether it comes from a cyanide or from an isocyanide.“

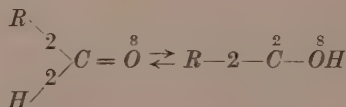
Dieser letztere Fall macht eine Erklärung nötig. Ein Alkyljodid kann in Lösung immer nur sehr schwach ionisiert sein, z. B. in CH_3J und J^- . Wenn wir nun Silbercyanid hinzufügen, so eliminiert das Kation Ag^+ das Anion J^- und die Dissoziation des CH_3J wird auf diese Weise beschleunigt. Das Anion CN^- wirkt auf das Kation Alkyl ein und wir erhalten entsprechend dem oben Gesagten das Isocyanid.

Wenn dagegen das verwendete Kation dasjenige des Kaliums ist, so bleibt die Konzentration des Kations CH_3^+ gering und das Anion CN^- wirkt auf das nichtdissoziierte Molekül CH_3J :



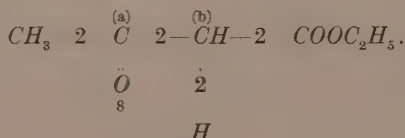
Der Mechanismus dieser Reaktion ist uns schon bekannt: Das von einem einzigen Kohlenstoffatom getragene Dublett strebt danach, sich zwischen zwei Kohlenstoffatome zu stellen, und da das zweite Kohlenstoffatom auf diese Weise ein fünftes Valenzelektron erhält, so wird das Gleichgewicht wiederhergestellt durch den Weggang des Anions J^- , welches das überschüssige Elektron mitnimmt (vgl. Abschn. 6).

8. Der Polübergang von einem Kohlenstoffatom zu einem unmittelbar benachbarten Sauerstoffatom ist unmöglich, weil die Reaktion



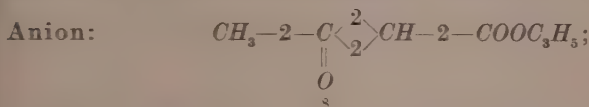
zu einem zweiwertigen Kohlenstoff führt, unter Abwesenheit mehrfacher Bindungen (Abschn. 5). Ebenso wie im Falle des Äthylbromids werden wir auch hier dazu geführt, einen Polübergang anzunehmen, der über ein vermittelndes Atom geht.

Der Acetessigester bietet uns ein klassisches Beispiel. Ursprüngliche Form (Keton):

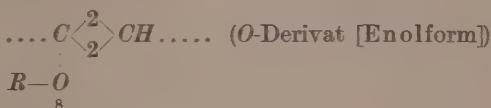


Der Kohlenstoff (b) unterliegt der starken Einwirkung der beiden benachbarten Chromophore CO und sein Wasserstoffatom ist ein

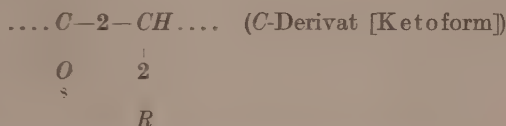
wenig ionisierbar. Im Anion stellt sich das Dublett zunächst in die Nähe von (b) und wird dann sofort zwischen (a) und (b) gedrängt:



es gibt fünf Elektronen, die zum Kohlenstoff (a) gehören (es ist in der Tat von fünf Strichen in der Formel umgeben). Wenn nun irgendein Kation R' sich mit diesem Anion vereinigt, so kann es fixiert werden, entweder durch ein Oktett:



oder durch ein Dublett:



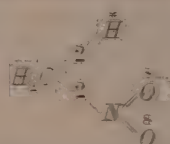
in diesen beiden möglichen Formen „nimmt es Besitz“ von dem überzähligen Valenzelektron des Kohlenstoffatoms (a).

Die Wahl zwischen den beiden Formen hängt ab von der Natur von R' , genau wie im Falle des Anions Cyanogen (Abschn. 7). Insbesondere gibt R =Alkalimetall eine Enolform, R =Wasserstoff die Ketoform (wobei jedesmal der Übergang durch ein Gleichgewicht begrenzt wird); R =Alkyl würde eine Enolform geben, falls der Acetessigester in Form eines Silbersalzes eingeführt würde; in Wirklichkeit ist aber das Silber keine genügend ergiebige Elektronenquelle, um dem Acetessigester ein H' zu entreissen und dessen Platz einzunehmen. Die anderen Metalle¹⁾ haben nicht die spezifische Eigenschaft, das Anion J^- zu eliminieren, und ihre Salze führen wie im Falle des KCN immer zu einer Ketoform.

9. Die Nitromethane bieten uns ein anderes Beispiel eines Polübergangs vom Kohlenstoff zum Sauerstoff, aber das vermittelnde Atom ist in diesem Falle der Stickstoff.

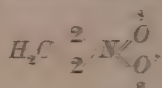
¹⁾ Man könnte vielleicht das Thallium versuchen.

Die neutrale Form des Nitromethans hat die Struktur:



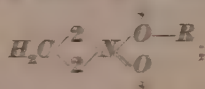
Hier ist der wirksame Chromophor die Gruppe $-\text{NO}_2$; der Stickstoff spielt eine positive Rolle (denn die Valenzstriche gehen von ihm aus, anstatt bei ihm zu enden, wie bei der Blausäure).

Entfernen wir den durch ein Sternchen bezeichneten Wasserstoff, so wird das Dublett zunächst zum \bar{O} gezogen, dann aber verdoppelt es die Bindung CN ; das Anion wird also folgende Formel haben:



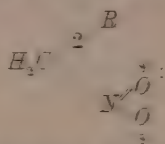
wo der Stickstoff ein überzähliges Valenzelektron besitzt. Verbinden wir dieses Anion mit einem Kation R' , so haben wir zwei Fälle zu unterscheiden:

Erster Fall: R' wird durch ein Oktett gebunden:



das Anion wirkt so, als ob die Ladung vom Sauerstoff getragen würde.

Zweiter Fall: R' wird durch ein Dublett gebunden:



das Anion wirkt jetzt so, als ob die Ladung vom Kohlenstoff getragen würde.

Wie für die Cyanide, so ist auch hier leicht zu zeigen, dass die Anziehungskraft seitens des Sauerstoffs viel grösser ist als seitens des Kohlenstoffs, wenn wir also das Anion Nitromethan aus seinen alkalischen Lösungen fällen (z. B. durch das Kation H'), so erhalten wir immer die Anionform; da die andere Form viel weniger ionisierbar ist (dort ist das Wasserstoffatom nachpolar gebunden), so wird sich das

Gleichgewicht spontan zugunsten der Bildung der neutralen Form verschieben.

Man weiss, dass das Nitromethan ein klassisches Beispiel der Pseudosäuren von HANTZSCH ist. Nachdem unsere Betrachtungen gezeigt haben, dass zwei isomere Substanzen identische Anionen haben können, sind wir in der Lage, folgende Definition aufzustellen: Eine Pseudosäure ist eine schwache Säure, deren Anion einen Polübergang aufweist, derart, dass es identisch wird mit dem Anion einer starken Säure. Es wird sogleich eingesehen werden, dass diese starke Säure im Zustand der Wasserstoffverbindung instabil ist und sich in ihr Isomer, die ursprüngliche schwache Säure umlagert.

Diese Definition gilt mutatis mutandis auch für die Pseudobasen (Abschn. 12).

10. In den drei vorhergehenden Fällen waren die Überlegungen ziemlich analoger Art. Das Studium der Tautomerie des Isatins zeigt jedoch, dass der Analogieschluss manchmal gefährlich ist.

Hat das Anion des Isatins die Lactamstruktur (der negative Pol beim Stickstoff) oder die Lactimstruktur (der negative Pol beim Sauerstoff)?

Erste Überlegung: Jeder Polübergang strebt danach, den negativen Pol auf das negativere Element überzuführen; also befindet sich der Pol beim Sauerstoff.

Zweite Überlegung: Die Ladung des Stickstoffs ist (+5, -8); die Ladung des Sauerstoffs ist (+6, -8). Die auf die Kationen wirkende Anziehungskraft ist also seitens des Stickstoffs grösser; also befindet sich die Ladung beim Stickstoff.

Wir sind nun in einer Sackgasse; es gibt also irgendetwas, das den Fall des Isatins von den drei vorhergehenden Fällen unterscheidet. Man bemerkt sogleich den Unterschied: Bisher haben wir nur Polübergänge von einem Dublett auf ein Oktett betrachtet; hier aber überträgt sich der Pol von einem Oktett auf ein anderes Oktett. Hierdurch wird eine eingehendere Analyse des Begriffs des Oktetts notwendig.

Wir werden später Gelegenheit haben (Abschn. 14), das Oktett des Stickstoffs näher zu betrachten. Indem wir die Resultate jener Betrachtungen teilweise vorausnehmen, behaupten wir, dass man darauf verzichten muss, das Oktett wie eine Ladung (-8), die im

Zentrum des Atoms gelegen ist, zu behandeln. In Wahrheit sind die Elektronen ziemlich weit vom Atomkern entfernt und die Resultante ihrer negativen Ladungen fällt durchaus nicht mit dem Kern zusammen. Das Atom N kann also als ein Dipol mit der Ladung (+8, -8) betrachtet werden, dessen negative Seite — wenn das Stickstoffatom einen Teil eines komplizierten Moleküls bildet — immer nach innen gerichtet ist. Der Molekülbestandteil N kehrt also seine positive Kernladung nach aussen, was seine Anziehung auf die Kationen bedeutend vermindern muss.

Dieselben Überlegungen können auf den Sauerstoff angewendet werden; da dieser aber viel stärker elektronegativer ist, so wird die Ladungsverschiebung viel weniger ins Gewicht fallen.

Diese ganzen qualitativen Überlegungen erlauben es uns nicht, die Struktur des Anions Isatin vorauszusagen; letzten Endes müssen wir uns vielmehr an die Erfahrung wenden. Diese zeigt, dass die Na -Verbindung die Lactimstruktur besitzt. Der negative Pol befindet sich also beim Sauerstoff, und das allgemeine Prinzip des Polübergangs kann aufrecht erhalten werden.

Die Besonderheiten des Falles des Isatins beschränken sich nicht auf das Gesagte. Wir haben oben gesehen, dass die alkoholischen Jodide durch ihre Einwirkung auf die Na -Verbindungen mit dem am meisten elektropositiven Bestandteil Alkylderivate ergeben (Nitrile, C -Derivate). Aber das Isatin ergibt unter den gleichen Bedingungen ein O -Derivat an Stelle eines N -Derivats.

Diese Anomalie ist leicht zu erklären. In den vorhergehenden Fällen trug der positivere Bestandteil ein überzähliges Dublett, das eine ausgesprochene Neigung hatte, sich zwischen das Anion und das Alkyl zu stellen. Hier dagegen trägt der positivere Bestandteil (N) ein Oktett und ist infolgedessen ziemlich indifferent in bezug auf die nichtdissoziierten Alkyle. Es bleibt noch die Reaktion mit dem Kation Alkyl übrig. In den vorhergehenden Fällen stand die Reaktion mit dem Kation in Konkurrenz zu der Reaktion mit dem Molekül und konnte nur dann das Übergewicht erlangen, wenn durch die Einführung eines geeigneten Reagens (Ag') die Ionisation des Jodids erzwungen wurde, indem hierdurch die Lösung mit Alkylkationen angereichert wurde. Hier tritt die Reaktion mit dem Molekül nicht ein, vielmehr findet nur die Reaktion mit dem Alkyl statt, welches auch die Konzentration dieses Kations sei. Diese Re-

aktion führt nun, wie wir gesehen haben, auf das Alkylderivat mit dem am stärksten elektronegativen Bestandteil, hier zum *O*-Derivat.

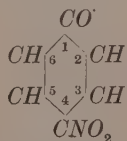
Die beiden Anomalien des Isatins können auf diese Weise auf dieselbe Ursache zurückgeführt werden: es spielt ein Oktett an Stelle eines Dubletts im Atom die Rolle des positiveren Bestandteils. Es ist nicht verwunderlich, dass ein so fundamentaler Unterschied in der Struktur zu einem bedeutenden Unterschied in den Eigenschaften führt.

D. Der Polübergang über den Benzolkern (die chinoide Umlagerung).

11. Das Problem des Benzols ist noch weit von seiner endgültigen Lösung entfernt. Wir wissen nur, dass jedem der sechs Kohlenstoffatome eine „verschwundene“ Valenz entspricht, und dass dieses „Verschwinden“ dem Kern eine ausserordentliche Stabilität verschafft. In der Elektronensprache kann man sagen, dass die sechs „verschwundenen“ Elektronen derart verwendet sind, dass die sechs Atome zentralen Kräften unterliegen, die dem Kern die Festigkeit geben. Die Einzelheiten der Struktur dieses zentralen Sextetts sind uns unbekannt; indessen sind sie für die folgenden Überlegungen ohne jede Bedeutung.

Nehmen wir an, dass sich ein Benzolkern in der Nähe eines negativen Pols befindet, wie im Anion des Phenols $C_6H_5O^-$. Die sechs zentralen Elektronen unterliegen einer Abstossung. Die Symmetrie der zentralen Kräfte ist hierdurch gestört und ein Spannungszustand im Kern entstanden. Man weiss in der Tat, dass der Kern des Phenolanions chemisch viel stärker aktiv ist als der ursprüngliche Benzolkern. Diese Spannung ist sonst jedenfalls ohne Wirkung, weil die sechs zentralen Elektronen sich nicht anders anordnen können. Aber wenn man in den Kern eine elektronegative Gruppe einführt, die begierig nach Elektronen ist, ändert sich die Situation.

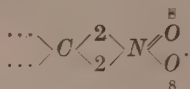
Betrachten wir das paranitrierte Phenolanion:



Beim Kohlenstoffatom 1 unterliegen die sechs zentralen Elektronen einer Abstossung, beim Kohlenstoffatom 4 dagegen einer Anziehung. Der resultierenden Kraft folgend, bilden die Elektronen 1 und 4 ein

Dublett, das sich gegen das Atom 4 verschiebt und nach aussen gelangt. Die hexagonale Symmetrie ist in dieser Weise gestört, die Elektronen 2, 3, 5 und 6 nehmen die einzig mögliche Anordnung ein: zwei Dubletts, die der Anziehungskraft der betreffenden Atome unterliegen und die Bindungen 2—3 und 5—6 verdoppeln.

Das Molekül wird also chinoid und in dem Nitrobestandteil hat man folgende Konfiguration:



Das ist genau die gleiche Konfiguration wie beim Nitromethan nach seiner Ionisation; der hier vorliegende Polübergang ist schon früher (Abschn. 9) betrachtet worden. Man sieht also, wie die Einführung des NO_2 in die Parastellung des Phenolanions diesem die Eigenschaften der Pseudosäuren überträgt und zugleich die chinoide Struktur herbeiführt.

Die Nitrierung des Phenols in der Orthostellung gibt die gleichen Resultate mittels eines ähnlichen Mechanismus. Wenn man dagegen diese Überlegungen auf das Metanitrophenol anzuwenden versucht, so stösst man auf dieselben Schwierigkeiten wie die klassische Strukturchemie. Man kann wohl zulassen, dass die Abstossungskraft zwischen 1 und 3 wirkt, vom Pol O zur Gruppe NO_2 , die begierig auf Elektronen ist; man kann den Elektronen 5 und 6 die Rolle der zweiten Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 5 und 6 zuschreiben, aber was wird dann mit den Elektronen 2 und 4? Welches auch die Struktur des metachinoiden Kernes sei, er muss eng an die Nähe eines nicht-neutralisierten negativen Pols geknüpft sein; in der Tat kann dieser Kern nur als freies Anion existieren¹⁾.

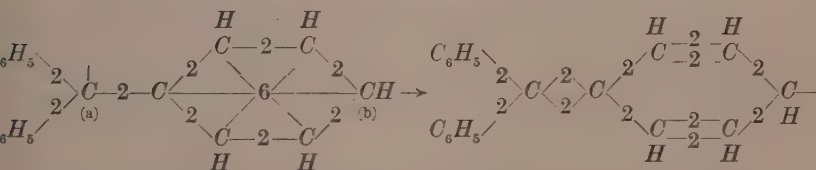
12. Die Umlagerung des Nitrophenols ist der Typus aller Reaktionen, in denen die chinoide Struktur in einem Anion zutage tritt. Dementsprechend kann der Fall, wo die chinoide Struktur in einem Kation erscheint, auf einen positiven Polübergang zurückgeführt werden.

Diese letztere Erscheinung ist viel seltener als der negative Polübergang (wir haben bisher nur einen einzigen derartigen Fall gesehen

¹⁾ Oder, was auf dasselbe hinauskommt, als dissoziierter Elektrolyt. Vgl. HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 339. 1907): „So dürfte der metachinoide Zustand nur bei Elektrolyten unter dem Zwange eines positiven Metalls (bzw. eines negativen Radikals) oder unter Aufnahme elektrischer Ladungen stabilisiert werden können.“

— Abschn. 6 — und sogar dieser ist noch sehr hypothetisch). In der Tat kann sich der negative Pol nur dann bei einem Kohlenstoffatom bilden, wenn dessen Elektronegativität durch die Anwesenheit eines Chromophors gesteigert wird; ausserdem muss dieses Kohlenstoffatom mit einem sehr beweglichen Kation verbunden sein, z. B. mit H^+ . Damit ein positiver Polübergang stattfinden kann, müssen dieselben Bedingungen, aber mit umgekehrtem Vorzeichen, erfüllt sein. Nun ist aber keines Anion so beweglich wie H^+ ; andererseits sind diejenigen Konfigurationen, die die Elektropositivität des Kohlenstoffs steigern, nicht sehr zahlreich; tatsächlich kennt man nur eine einzige dieser Art: drei an einem C -Atom gehäufte Aryle.

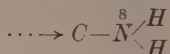
Nehmen wir also an, dass ein Triarylalkyl, z. B. das Triphenylmethyl, mit einem genügend beweglichen Anion verbunden ist (z. B. mit Cl^-), damit in einem geeigneten Lösungsmittel die Ionisation stattfinden kann. Der positive Pol des zentralen C -Atoms wird auf die Phenylsextetts eine Anziehung ausüben, vergleichbar der Abstossung, die im Falle des Nitrophenols durch das O -Atom ausgeübt wird. Dieser Pol kann nur dann neutralisiert werden, wenn ein Elektronenpaar (1, 2 oder 1, 4) sich von einem der drei Kerne entfernt derart, dass eine chinoide Umlagerung stattfindet:



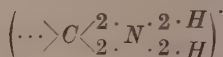
(oder die entsprechende orthochinoide Formel). Der positive Pol befindet sich jetzt beim Kohlenstoffatom (b); falls dieses Kohlenstoffatom stärker elektropositiv wäre als (a), so würde notwendigerweise der Polübergang stattfinden und man hätte dem Kation Triphenylmethyl eine chinoide Formel zuzuschreiben. Diese Frage ist auch schon ausserhalb jeder elektronischen Betrachtungsweise aufgeworfen worden; die Antwort ist negativ ausgefallen. Wir sehen unsererseits keinen Grund, dem Kohlenstoffatom (b) einen höheren positiven Charakter als dem Kohlenstoffatom (a) zuzuschreiben.

Nehmen wir jetzt an, dass das zum Kohlenstoffatom (b) gehörende H durch das Radikal NH_2 ersetzt worden ist. Das Erscheinen des positiven Pols bei (b) muss auf das Stickstoffatom des Amins

einen besonderen Effekt haben, der im Abschn. 14 eingehender untersucht werden wird. Er führt die Gruppe



in die Gruppe



über. In der gewöhnlichen chemischen Ausdrucksweise heisst dies: eine zweite Bindung erscheint zwischen *C* und *N*, wodurch das Amin in substituiertes Ammonium transformiert wird. Da dieses viel stärker elektropositiv ist als der Kohlenstoff, so ist die wesentliche Bedingung jedes Polübergangs erfüllt; die Kationen der Aminderivate des Triphenylmethyls haben also wohl die chinoide Struktur. Man kann als Beispiele heranziehen das Malachitgrün, das Pararosanolin usw.

Falls das Kohlenstoffatom (b) ein *OH* trägt an Stelle eines *NH₂*, so findet der positive Polübergang auch statt. In diesem Falle richtet sich die freie Valenz des Kohlenstoffatoms (b) gegen das Sauerstoffatom, indem sie die schon vorhandene Bindung verdoppelt; der positive Pol überträgt sich auf das Wasserstoffatom und dieses trennt sich los (vgl. Abschn. 6, katalytische Alkoholspaltung). Das Triphenylmolekül bleibt im neutralen Zustand zurück; wenn es andere Hydroxylgruppen enthält (wie z. B. die Pararosolsäure), so wirkt es als eine schwache Säure.

Wir beschliessen hiermit unsere Reihe von Beispielen, die den Begriff des Polübergangs illustrieren sollten. Sie könnte beliebig fortgesetzt werden; aber es scheint uns, dass die Verschiedenheit der Fälle, auf die jener Begriff mit Vorteil angewendet werden kann, schon genügend zutage getreten ist.

E. Verschiedene Anwendungen.

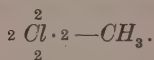
13. Man nimmt im allgemeinen in der Elektrochemie an, dass der Kohlenstoff als elektronegatives Element wirken kann, und dass z. B. im Methan vier Elektronen, die vier Wasserstoffelektronen angehören, sich mit vier Kohlenstoffelektronen zusammentun, um insgesamt ein Oktett zu bilden.

Diese Betrachtungsweise ist mit unseren Postulaten nicht unverträglich. In unseren Formeln ist das Kohlenstoffatom von vier Dubletts umgeben, deren Mittelpunkte sich in den Spitzen eines regulären Tetraeders befinden, das mit dem Tetraeder übereinstimmt, das durch

die vier Wasserstoffatome gebildet wird (Fig. 1). Die acht Elektronen, die das Kohlenstoffatom umgeben, bilden also wohl eine völlig symmetrische Gesamtheit, d. h. ein Oktett.

Indessen ist ein derartiges Oktett längst nicht identisch mit dem klassischen Oktett, wie z. B. derjenige, der die äussere Schale eines Chloranions bildet. In diesem letzteren wirken alle positiven Anziehungskräfte aus einem im Innern des Oktetts gelegenen Punkt: aus dem Chloratomkern. Dagegen ist das Oktett des Kohlenstoffs im CH_4 ebensoviel äusseren Anziehungskräften (von den Wasserstoffkernen) unterworfen, wie inneren Anziehungskräften (vom Kohlenstoffkern). Wenn wir das Oktett des CH_4 in vier Dubletts zerlegen, so finden wir, dass die Mittelpunkte der Dubletts ein Tetraeder bilden. Wenn wir in der gleichen Weise das Oktett des Chlors zerlegen, so werden wir zu der Annahme genötigt (vgl. Abschn. 2, Postulat III), dass die vier Mittelpunkte in einem einzigen Punkte zusammenfallen, nämlich im Chlorkern.

Die Schranke zwischen den beiden Arten von Oktetts ist nicht unübersteigbar. Schon im NaCl muss die Anziehungskraft des Kations Na^+ die Struktur des Oktetts leicht deformieren derart, dass das Zusammenfallen der vier Dublettmittelpunkte nicht mehr vollständig ist. Im CH_3Cl , das sehr wenig ionisierbar ist, erfährt einer der vier Mittelpunkte eine kleine Verschiebung, die indessen schon merklich ist; die entwickelte Formel muss sich wie folgt schreiben:



Das verschobene Dublett kann zugleich als zum Oktett des Kohlenstoffs gehörig betrachtet werden. Wir kommen so zurück auf die Theorie von LEWIS-LANGMUIR, in der ein Elektronenpaar zwei Oktetts zugleich angehören kann.

Die Übereinstimmung dieser Theorie mit den von uns entwickelten Ideen ist nicht von einigen Schwierigkeiten frei. Wir haben gesehen, dass gewisse unserer Formeln (z. B. die des CO , Abschn. 5, oder die der Gruppe NO_2 , Abschn. 9) nicht mit den von LEWIS gegebenen Formeln übereinstimmen. Tatsächlich können aber beide

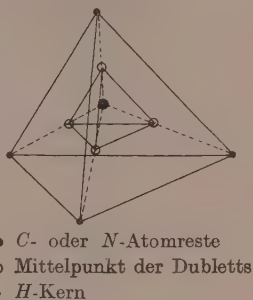


Fig. 1.

Theorien (nämlich die, wo das Oktett dominiert und die, wo das Dublett dominiert) in einer grossen Zahl von Fällen in Übereinstimmung gebracht werden, ohne dass sich sonst ein Widerspruch einfindet. Wir wollen jetzt durch die Untersuchung des Stickstoffs im Ammoniak zeigen, dass diese Vereinigung sehr fruchtbar sein kann.

14. Es ist gewiss, dass die Rolle des Stickstoffs im Ammoniak nicht analog ist der Rolle des Sauerstoffs im Wasser, noch viel weniger analog der Rolle des Chlors im HCl . Das Anion NH_2 existiert nicht; der Wasserstoff ist schwer durch Metalle zu ersetzen ($NaNH_2$ ist sehr instabil); dagegen ist er ersetzbar durch die Halogene. Es ergibt sich insgesamt eine frappante Analogie zwischen der Stickstoff-Wasserstoffbindung und der Kohlenstoff-Wasserstoffbindung.

Um uns von dieser Analogie Rechenschaft zu geben, müssen wir annehmen, dass in dem Oktett des Stickstoffs drei Dubletts eine starke Verschiebung erfahren und das vierte allein im Innern des Atoms verbleibt:

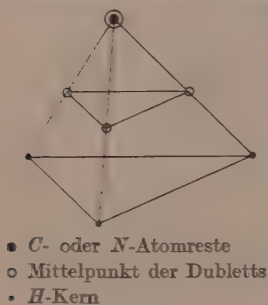
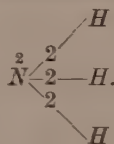
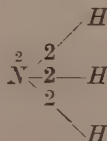


Fig. 2.



Jedenfalls darf man nicht vergessen, dass der elektropositive Charakter des Stickstoffs sehr schwach ist; infolgedessen sind die Dubletts nicht so weit entfernt wie im CH_4 und bleiben auf jeden Fall näher beim Stickstoff als beim Wasserstoff.

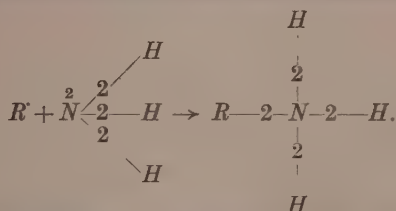
Man weiss, dass die Stereochemie des Stickstoffs einerseits und die Theorie der Dipole andererseits eine Tetraederstruktur des Ammoniaks wahrscheinlich machen; die vier Spitzen sind besetzt durch N, H, H, H. Indem wir annehmen, dass das Tetraeder der Dubletts mit dem Tetraeder der Atome übereinstimmt (Fig. 2), kommen wir auf die Formel



zurück.

Die Anwesenheit eines Dubletts im Innern des Stickstoffatoms und hauptsächlich die unsymmetrische Lage dieses Atoms im Dublett-tetraeder schaffen eine gewisse Spannung. Der Ammoniakstickstoff besitzt daher auch die drei folgenden Eigenschaften:

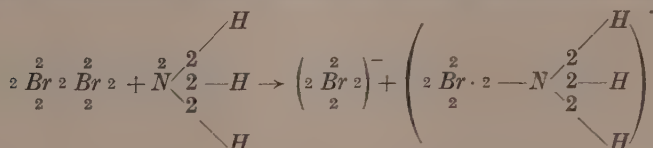
a) Wenn ein Ammoniakmolekül (oder ein Amin) mit einem schwach elektropositiven Kation (H^+ , $1/2 Hg^{++}$) oder mit einem eben ionisierten Alkyl oder mit einem chinoiden Kern, der einen positiven Pol trägt, zusammentrifft, so stellt sich das inneratomare Dublett zwischen den Stickstoff und das Kation und verbindet sie zum Molekül:



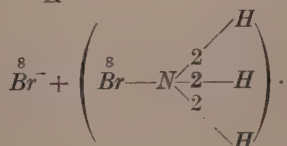
Da die Verschiebung dieses Dubletts in bezug auf N die Tetraederstruktur der vier Dubletts nicht stören darf, so ist es schliesslich das Stickstoffatom, das sich bezüglich des Tetraeders verschiebt: es nimmt dessen Mittelpunkt ein, der zugleich der Mittelpunkt des Tetraeders der Atome ist (Fig. 1). Auf diese Weise rechtfertigt sich die absolute Gleichheit der vier H -Atome in dem Kation Ammonium.

Ein stark elektropositives Kation ist dagegen unfähig, sich mit dem Ammoniak zu verbinden, weil es ausserstande ist, das Dublett zu verschieben (Abschn. 2, Postulat II).

b) Eine genügend elektroaffine Gruppe (z. B. Br_2 oder allgemein ein energisches Oxydationsmittel) kann das inneratomare Dublett des N sogar über die symmetrischste Lage hinaus verschieben. Indem wir das Brommolekül nach LEWIS formulieren, können wir schreiben:

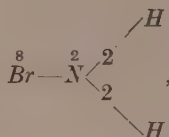


oder auch



Die Unsymmetrie der Lage des Stickstoffatoms in bezug auf seine vier Dubletts hat gewissermassen einen Vorzeichenwechsel erlitten: drei Dubletts sind ziemlich nahe beim Atom, das vierte ist sehr weit entfernt.

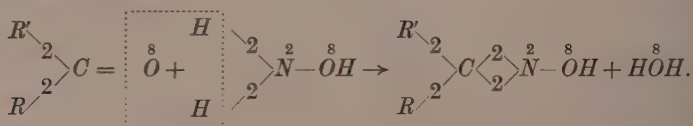
In alkalischer Lösung kann sich ein H' lösen, indem es die Ladung mitnimmt, und man erhält so das neutrale Molekül (das übrigens instabil ist):



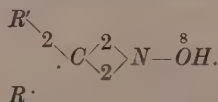
wo das Oktett als eine symmetrische Gesamtheit nahezu vollständig zerstört ist.

c) Wenn der Stickstoff, wie im NH_2Br , nur drei Dubletts in seiner Umgebung hat, so strebt er danach, ein viertes zu erwerben, um sein Oktett wiederherzustellen. Dieses Streben kann komplizierte Umlagerungen herbeiführen, die wir an zwei Beispielen untersuchen wollen.

15. BECKMANNsche Umlagerung. Die Wirkung des Hydroxylamins (die Formel siehe Abschn. 17) auf die Ketone kann wie folgt formuliert werden:

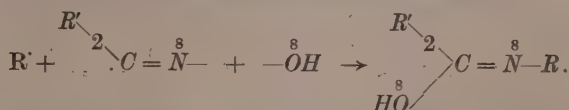


Das Endergebnis dieser Reaktion ist die Einführung des von drei Dubletts umgebenen Stickstoffatoms in ein System, das noch zwei andere Dubletts enthält. Diese beiden Dubletts erfahren eine Anziehung von seiten des Stickstoffs, wie wir das oben gesehen haben. Infolgedessen wird das eine von ihnen um das Kohlenstoffatom herumgedreht, so dass es das Oktett des Stickstoffs wieder herstellt:

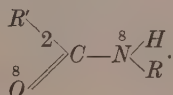


Durch diese Verschiebung der beiden Ladungen entstehen vier Pole in dem System: zwei positive (R und C) und zwei negative

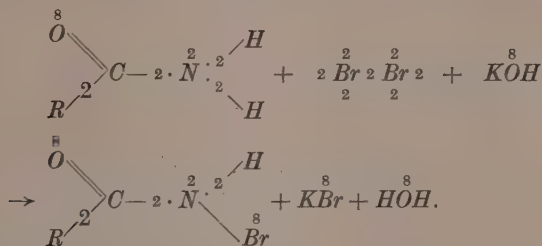
(N und OH). Die Ionen R^+ und OH^- gehorchen der anziehenden Wirkung der Pole von entgegengesetztem Vorzeichen:



Eine zweite Umlagerung vom Typ des Isatins (Abschn. 10) führt die endgültige Konfiguration herbei:

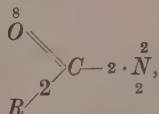


HOFFMANNsche Umlagerung. Ein Amid wird der Einwirkung von Brom in einem alkalischen Mittel unterworfen. Nach dem Prinzip b) des vorigen Abschnitts erhält man die Verbindung $RCONHBr$:



In dem so gewonnenen substituierten Amid sind zwei Reaktionen möglich:

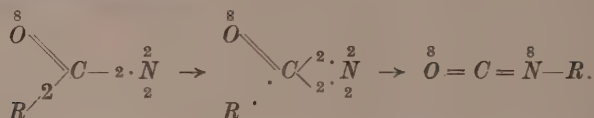
a) Abspaltung eines H^+ und eines Br^- (Typ Formylchlorid, Abschn. 5). Diese Reaktion wird durch das alkalische Mittel sehr begünstigt, aber an sich allein führt sie zu



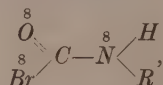
einer Verbindung, die ein Stickstoffatom mit zwei inneratomaren Dubletts enthält und deren Existenzmöglichkeiten sehr problematisch ist.

b) Drehung eines Dubletts um C zur Rückbildung des Stickstoffoktetts (Typ BECKMANNsche Umlagerung). Falls diese Reaktion sich

vollzieht nachdem die obige Reaktion (a) schon stattgefunden hat, so erhält man ein Carbimid:



Wenn sie sich dagegen nicht auf dem Wege über jene Reaktion vollzieht, so erhält man die Verbindung



die im alkalischen Mittel H^+ und Br^- abgibt (der Prozess ist analog der Zersetzung des Äthylbromids, Abschn. 6, mit dem Unterschied, dass der Pol sich von einem Oktett auf ein anderes und nicht von einem Dublett auf ein Oktett überträgt wie dort).

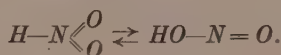
Man erhält also immer ein Carbimid, welches auch die zuerst stattfindende Reaktion sei. In Wirklichkeit ist es sehr wahrscheinlich, dass die Reaktionen a) und b) gleichzeitig stattfinden.

Schliesslich hydrolysiert das Alkali das Carbimid OCNR in CO_2 und NH_2R , aber dieses letzte Stadium hat für uns kein Interesse.

16. Unser Studium der „Tautomerie und der verwandten Erscheinungen im Lichte der Elektronentheorie der Valenz“ würde unvollständig sein, wenn wir nicht auch einige Worte über die Tautomerie in der anorganischen Chemie sagen würden.

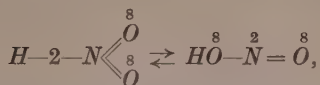
Die eigentliche anorganische Chemie kennt keine Tautomerie. Nur beim Studium der Ester gewisser mineralischer Säuren ist man dazu geführt worden, diese Säuren ebenso wie ihre Salze als Tautomere zu betrachten.

So gibt z. B. das mit Silbernitrit behandelte Äthyljodid zwei Verbindungen: den salpetrigen Ester $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ und das Nitroäthan ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ¹⁾, was uns natürlicherweise dazu führt, dem NO_2H die folgende Tautomerie zuzuschreiben:



¹⁾ Die Form Nitroäthan ist ihrerseits Trägerin einer Tautomerie (vgl. Abschn. 9). Es ist aber besser, hiervon für den Augenblick abzusehen.

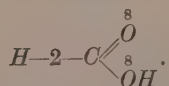
Schreiben wir diese Formel in die Elektronensymbole um, so haben wir:



und wir sehen sofort, dass der Übergang von der einen Form zur anderen nichts anderes als ein Polübergang von einem Dublett auf ein Oktett ist, ohne ein vermittelndes Atom. Dieser Fall ist absolut analog dem Fall der Blausäure HCN (Abschn. 7); es ist nur noch eine Bemerkung zu machen: Wir haben das Anion CN^- dargestellt als ein System von Ladungen $(+4, -2) \dots (+5, -8)$; nun kommt dies aber nach dem im Abschn. 13 Gesagten auf die Annahme hinaus, dass der Kohlenstoff unendlich stärker positiv ist als der Stickstoff. Im Falle des CN^- ist der Spielraum zwischen den Graden des elektropositiven Charakters der beiden Metalloide noch hinreichend gross, damit die Anwendung dieser Grenzhypothese nicht zu Schlüssen führt, die der Erfahrung widersprechen. In den Anionen wie NO_2^- aber, wo dieser Spielraum weniger gross ist, ist die Hypothese mit ihren Konsequenzen nicht anwendbar. Hieraus resultiert ein bemerkenswerter Unterschied zwischen den Nitriten und den Cyaniden in gewissen Reaktionen, z. B. bei der Einwirkung von Silbersalzen auf Alkalijodide.

Ganz allgemein entsteht immer dann, wenn ein Anion ein Atom enthält, das ein inneratomares Dublett trägt, die Möglichkeit eines Polübergangs, also einer „Tautomerie“. Dies trifft nicht nur zu bei HCN und bei HNO_2 , sondern ebenfalls bei H_2SO_3 , H_3PO_3 usw. (die „-igen“ Säuren).

Zu dieser Reihe von Verbindungen kann auch die Ameisensäure gerechnet werden:



Ihre erste Ionisation spaltet, wohlverstanden, den hydroxylichen Wasserstoff ab; das zweite H^+ unterliegt dann der gleichzeitigen Anziehung von seiten des Dubletts und des negativen Pols beim Sauerstoff und seine Verschiebung ist daher ausserordentlich schwierig; das Anion

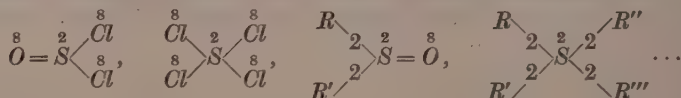


ist unbekannt. Man kann das zweite H^+ nur dann abspalten, wenn man ein Reagens verwendet, das eine Affinität zum Hydroxyl besitzt.

In dieser Weise wirkt SO_3 auf die Ameisensäure, indem es ihr zunächst OH^- und sodann H^+ entreisst (vgl. die Dehydrierung des Äthylalkohols, Abschn. 6).

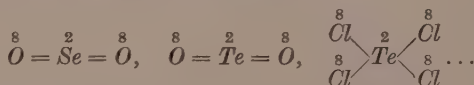
In den Säuren, wo die Dublettbindung sehr leicht ionisierbar ist, erfolgt jene Dehydrierung spontan und findet z. B. für H_2SO_3 schon dann statt, wenn das Anion HSO_3^- mit einem Überschuss von H^+ behandelt wird. Man bekommt auf diese Weise Anhydride wie $\overset{8}{O}=\overset{2}{S}=\overset{8}{O}$, wo das Dublett endgültig von dem zentralen Metalloid aufgenommen worden ist.

17. Wir sind dazu geführt worden, den Verbindungen CNR , CO , SO_2 usw. Formeln zuzuschreiben, in denen ein Metalloid (C , S usw.) ein inneratomares Dublett trägt; seine positive Valenz findet sich also um zwei Einheiten vermindert. Nun bilden diese Verbindungen keine anomalen Fälle; SO_2 z. B. kann als Typus für eine ganze Reihe von Körpern dienen, in denen der Schwefel positiv vierwertig ist:

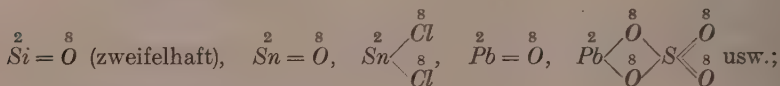


Dass man dem inneratomaren Dublett in allen diesen Stoffen eine Formel zuschreibt, erscheint sehr logisch.

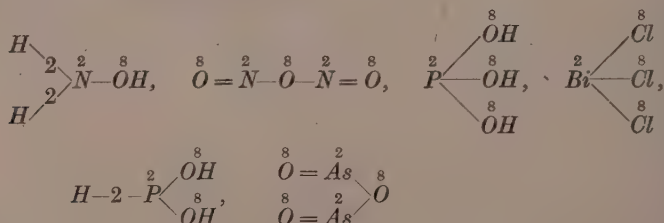
An $\overset{8}{O}=\overset{2}{S}=\overset{8}{O}$ schliessen sich ferner an:



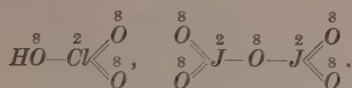
an $\overset{2}{C}=\overset{8}{O}$ schliessen sich an:



an $\overset{8}{O}=\overset{2}{N}-\overset{8}{OH}$ schliessen sich an:



und in einer entfernten Analogie



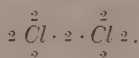
Man kann sich auch Atome vorstellen, die zwei Dubletts tragen:



und sogar solche, die drei Dubletts tragen:



In diesen Formeln ist es üblich, das Oktett in vier Dubletts zu zerlegen, um gewisse Symmetrien in Evidenz zu setzen:



Das inneratomare Dublett ist hier vollständig mit dem Elektronenpaar von LEWIS identisch.

Von dem uns interessierenden Gesichtspunkte aus (Natur der Dublettbindung, Beweglichkeit der Dubletts) lehrt uns das Studium dieser Stoffe nichts Neues. Infolgedessen beschränken wir uns darauf, sie zu erwähnen, indem wir darauf hinweisen, dass es dort noch Entwicklungsmöglichkeiten für die Elektronentheorie der Valenz gibt.

Eine andere Entwicklungsmöglichkeit ist das quantitative Studium aller derjenigen Reaktionen, mit deren Mechanismus wir uns in qualitativer Weise beschäftigt haben. Die Kernabstände, die Verschiebungen der Dubletts und der Oktetts, die Energien, die aufgewendet werden müssen, um die Dubletts im Innern eines Moleküls zu verschieben — alles dieses ist prinzipiell messbar; die genauen Beziehungen zwischen diesen Grössen können und müssen aufgefunden werden. Das ist ein klares und präzises Ziel, und seine Erreichung liegt vielleicht nicht in gar zu weiter Ferne.

Zusammenfassung.

Die bisherige Elektronentheorie der Valenz hat sich hauptsächlich mit der gesamten Bindungskapazität der Elemente beschäftigt; dem Wesen und dem Verhalten einer einzelnen Zweielektronen- oder Dublettbindung hat sie nur eine verhältnismässig geringe Beachtung ge-

widmet. Es lässt sich aber zeigen, dass die Elektronentheorie — unter Mithilfe einiger sehr einfacher Postulate — instande ist, einen tieferen Einblick in den Ionisationsvorgang der Dublettbindung zu geben. Dabei entsteht ein neuer sehr wichtiger Begriff: der Polübergang. Betrachten wir nämlich ein organisches Molekül, das sich in zwei Ionen zu spalten vermag. Durch diesen Vorgang wird notwendigerweise eine Bindung gebrochen und die zwei Atome, die durch diese Bindung vereinigt waren, laden sich elektrisch auf. Die elektrische Ladung eines kompliziert gebauten organischen Ions kann also stets lokalisiert werden. Enthält aber dieses Ion Atome oder Atomgruppen, die das geladene Atom an Elektroaffinität übertreffen, so hat die Ladung oder der „Pol“ die Bestrebung, sich auf das elektroaffinere Atom zu übertragen, z. B. vom Kohlenstoff zum Chlor (negativer Pol) oder zur Amidogruppe (positiver Pol). Mit Hilfe dieses neuen Begriffs erhält eine grosse Anzahl organisch-chemischer Erscheinungen eine einheitliche Erklärung, z. B.: Tautomerie (Blausäure, Acetessigester, Lactame), Pseudoacidität (Nitromethan), Abspaltung eines Ionogens (Bildung des Äthylens aus dem Äthylbromid), chinoide Umlagerung (Nitrophenol, Triphenylmethanfarbstoffe) usw.

Ein Oktett kann aber als eine Vereinigung von vier Dubletts betrachtet werden, und so wird der Übergang zur LEWIS-LANGMUIRSchen Theorie ermöglicht. Die kombinierte Theorie kann ohne weiteres auf die Chemie des Stickstoffs angewandt werden, und auf diesem Wege kann man z. B. die BECKMANNSche und die HOFFMANNSche Umlagerung sehr leicht erklären.

Auch in der anorganischen Chemie gibt es Tautomeriefälle, die als Polübergangsfälle betrachtet werden können. Die Strukturformeln für CO , SO_2 und andere ungesättigte Anhydride, die sich daraus ergeben, können als Muster für alle analog gebauten Körper dienen; dadurch bekommt die Elektronentheorie der Valenz neue Anwendungsgebiete.

Die Energieausbeute bei der Zersetzung von Chloroform durch Röntgenstrahlen und der Mechanismus dieser und ähnlicher Röntgenreaktionen.

Von

Georg Cronheim und Paul Günther.

(Eingegangen am 26. 6. 30.)

1. Qualitative Untersuchung der Reaktion. — 2. Messung der Salzsäureausbeute in Beziehung zur eingestrahnten Energie. — 3. Der Mechanismus der beschriebenen Röntgenreaktionen. — 4. Anhang: Die Monochromatisierung der Röntgenstrahlen. — Zusammenfassung.

Wie in einer Arbeit von GÜNTHER, v. D. HORST und CRONHEIM¹⁾ über die Einwirkung von Röntgenstrahlen auf Chloroform gezeigt worden ist, entsteht bei der Bestrahlung von Chloroform mit Röntgenstrahlen Chlorwasserstoff. Der Zweck der vorliegenden Arbeit besteht nun darin, die Beziehung zwischen der eingestrahnten Röntgenenergie und der Ausbeute an Chlorwasserstoff sowie den Reaktionsverlauf aufzuklären. Die Bestimmung der Energieausbeute in diesem Falle führte zu einer wesentlich anderen Auffassung der Röntgenreaktionen, als der in der früheren Arbeit entwickelten, worauf in dem zweiten Teil dieser Arbeit eingegangen wird.

Nach der durch R. GLOCKER²⁾ entwickelten und durch R. GLOCKER und O. RISSE³⁾ bewiesenen Auffassung ist bei den Röntgenstrahlenwirkungen nicht die Zahl der eingestrahnten Quanten zum chemischen Umsatz in Beziehung zu setzen, sondern die auf die Photo- und COMPTON-Elektronen übertragene Energie.

1. Qualitative Untersuchung der Reaktion.

In dem hier behandelten Falle ist der Chlorwasserstoff selbstverständlich nicht das einzige Einwirkungsprodukt der Röntgenstrahlen auf Chloroform, aber es lässt sich kein anderes so leicht quantitativ erfassen. Dass die Chlorwasserstoffbildung wirklich in einfacher und eindeutiger Weise nur von der eingestrahnten Röntgenenergie abhängig ist und nicht, wie z. B. die Jodabscheidung aus

¹⁾ GÜNTHER, v. D. HORST und CRONHEIM, Z. Elektrochem. **34**, 616. 1928.

²⁾ R. GLOCKER, Z. Physik **43**, 827. 1927. **46**, 764. 1928. ³⁾ R. GLOCKER und

O. RISSE, Z. Physik **41**, 845. 1928. O. RISSE, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 133. 1929.

Jodoform-Chloroformgemischen, durch komplizierte Nachreaktionen entsteht, ergab sich aus der Beobachtung, dass die Chlorwasserstoffbildung ausschliesslich während der Bestrahlung erfolgt und der eingestrahlten Röntgenenergie direkt proportional ist. Diese Proportionalität war bei Variation der Bestrahlungsdauer wie auch der Strahlenintensität schon von V. D. HORST und CH. KLOSE¹⁾ festgestellt worden. Eine noch bessere Bestätigung dieser proportionalen Abhängigkeit ist in den auf S. 208 dieser Arbeit mitgeteilten neuen Resultaten enthalten.

Bei den früher mitgeteilten Bestrahlungsversuchen zeigte sich bei den verschiedenen Chloroformproben eine Induktionsperiode, die offenbar von Verunreinigungen des Chloroforms herrührte. Vor der Feststellung einer Beziehung zwischen der absoluten Menge der eingestrahlten Röntgenenergie und der gebildeten Säuremenge musste geklärt werden, wieweit kleine Mengen von gewissen Verunreinigungen des Chloroforms, vor allem Feuchtigkeit und Luftsauerstoff, die Säureausbeute beeinflussten. Es wurde ein erheblicher Einfluss dieser beiden Stoffe festgestellt, und es kann unter diesen Umständen auch unterchlorige Säure oder jedenfalls eine Chlorsauerstoffverbindung auftreten.

Bei den Versuchen, die zur Feststellung des Einflusses der Verunreinigungen angestellt wurden, befand sich das Chloroform in einem reagensglasartigen, allseitig geschlossenen Gefäss, das es gestattete, unter Luftabschluss zu arbeiten. Die Höhe der Gefässe betrug etwa 145 mm, der Durchmesser etwa 13 mm. Das Chloroform konnte nach dem Einfüllen durch ein dünnes, seitlich angebrachtes Glasrohr, das durch einen Hahn verschliessbar war, zur Entfernung der Luft teilweise abgesiedet werden. Um ein Verfrühen des Hahnes zu verhindern, war der eigentlich für Quecksilber bestimmte Flansch mit Chloroform gefüllt, da die Anwendung von irgendwelchem Fett unzulässig war. Durch den so beweglich gehaltenen Hahn wurde nach dem Abschiessen dann zwar dauernd ein wenig Chloroform eingesaugt, was aber quantitativ ohne Bedeutung blieb.

Als Strahlungsquelle diente zunächst eine ständig an einer Quecksilberhochvakuumpumpe liegende Elektronenröhre aus Glas mit einer Eisen- oder Wolframantikathode. Durch die etwa 1 bis 2 mm starke Röhrenwandung konnten nur Wellen des Kontinuums, die kürzer waren als 0.7 Å, in nennenswerter Intensität hindurchtreten.

Zur Bestimmung der gebildeten Salzsäure wurde eine gewisse Menge des bestrahlten Chloroforms abpipettiert und dreimal mit etwa der gleichen Menge Wasser gründlich ausgeschüttelt. Die Wasch-

¹⁾ P. GÜNTHER, V. D. HORST und G. CRONHEIM, Z. Elektrochem. **34**, 616. 1928.

wässer wurden vereinigt und in ihnen die Salzsäure durch Mikrotitration nach der Methode von VOLHARD bestimmt. Infolge ihrer grossen Löslichkeit in Wasser tritt nämlich die Salzsäure sehr schnell aus dem Chloroform heraus, so dass sich schon im dritten wässrigen Auszug kein Chlorion mehr nachweisen lässt.

Das verwendete Chloroform, das vor der Bestrahlung immer frei von Säure war, wurde jedesmal zuerst durch fünfmaliges Ausschütteln mit destilliertem Wasser von Alkohol befreit und dann verschieden weiter behandelt. Die hierher gehörigen Bestrahlungsversuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Da sie nicht alle ausschliesslich zu dem genannten Zweck angestellt wurden, so waren die Bestrahlungsbedingungen nicht immer gleich. Man darf deshalb nur die horizontal und nicht die vertikal benachbarten Zahlen miteinander vergleichen. Im oberen Teil der Tabelle ist der gesamte Säuregehalt, im unteren der an unterchloriger Säure angegeben.

Tabelle 1. Ausbeute aus 10 cm^3 Chloroform.

1	2	3	4	5	6	7
	Bestrahlungsbedingungen	Mit Wasser und Luft gesättigt	Über CaCl_2 getrocknet	Über Natrium getrocknet		
				mit O_2 gesättigt	lufthaltig	O_2 -frei
a) Gesamtsäure in 10^{-6} Mol.						
A	2 Stunden, 2 Milliamp., 60 Kilovolt, <i>Fe</i> -Antikathode.	46.0	23.0	—	11.2	—
B		44.0	28.0	—	20.0	—
C	1 Stunde, 3 Milliamp., 100 Kilovolt, <i>W</i> -Antikathode.	40.8	—	—	—	3.3
D	1 Stunde, 8 Milliamp., 60 Kilovolt, <i>W</i> -Antikathode.	—	10.9	15.2	—	—
b) Unterchlorige Säure 10^{-6} Mol.						
B		10.0	12.4	—	3.0	—
C		10.5	—	—	—	0.0
D		—	3.1	4.4	—	—

Aus dem Vergleich der dritten und vierten Spalte ergibt sich ein erheblicher Einfluss des Wassers auf die Chlorwasserstoffbildung, wäh-

rend die Bildung von unterchloriger Säure hierbei — nämlich bei unverändertem Sauerstoffgehalt — praktisch gleich bleibt. Bei völliger Entfernung von Wasser und Sauerstoff wird die Chlorwasserstoffbildung ein Minimum (Spalte 7) und die Entstehung von unterchloriger Säure bleibt selbstverständlich völlig aus. Bei Abwesenheit von Wasser und Anwesenheit von Sauerstoff treten entsprechend dessen Konzentration verschiedene Säuremengen, bestehend aus Chlorwasserstoff und unterchloriger Säure auf. Der Versuch an Probe D (Spalte 5) zeigt, dass auch bei völliger Abwesenheit von Wasser infolge der Sättigung mit Sauerstoff erhebliche Mengen Chlorwasserstoff und offenbar auch Chlormonoxyd entstehen. Das zweite wird dann als unterchlorige Säure bestimmt.

Die Proben A, B und D wurden verschieden lange — mindestens 24 Stunden — über Calciumchlorid getrocknet. Wenn das Chloroform über metallischem Natrium getrocknet wurde, ging die Ausbeute weiter herunter. Dabei ist zu berücksichtigen, dass das Natrium neben dem Wasser auch den grössten Teil des Sauerstoffs dem Chloroform entzieht, d. h. also, dass diese Proben (Spalte 6) schon ziemlich weitgehend von Sauerstoff befreit sind. Die in Spalte 5 angegebenen Zahlen beziehen sich auf ein Produkt, das nach der Trocknung durch längeres Einleiten von völlig trockenem Sauerstoff und darauf folgende Destillation im Sauerstoffstrom wieder mit Sauerstoff gesättigt worden war. Das Resultat an Probe C in Spalte 7 sind schliesslich an einem Präparat erhalten worden, das nach der Trocknung mit Natrium im absolut sauerstoff- und wasserfreien Stickstoffstrom in das Bestrahlungsgefäss destilliert worden war, das also völlig wasser- und sauerstofffrei war.

Die Bedeutung des Sauerstoffs für die Reaktion lässt sich, wie in einem späteren Abschnitt gezeigt werden soll, gut erklären. Dagegen ist der Reaktionsmechanismus bei Anwesenheit von Wasser nicht ohne weiteres zu deuten.

Dass bei der Bestrahlung von sauerstoffhaltigem¹⁾ Chloroform neben Chlorwasserstoff unterchlorige Säure entsteht und nicht etwa elementares Chlor. geht aus folgenden Versuchen hervor:

Eine Lösung von Jodoform in Chloroform verhält sich verschieden gegenüber Spuren von Chlor oder unterchloriger Säure. Schüttelt man nämlich eine solche gelb aussehende Lösung mit einer wässrigen

¹⁾ Der von H. BORDIER (C. r. **163**, 205, 291. 1916. Chem. Ztrblt. **1916**, II, 872. **1917**, I, 5) gefundene Effekt, dass wässrige Jod- und Jodstärkelösungen sowohl unter der Wirkung des Sonnenlichts als auch durch Röntgenstrahlen entfärbt werden, und dass die Lösungen nach der Entfärbung sauer reagieren, konnte als ein einfacher Oxydationsprozess mit Luftsauerstoff aufgeklärt werden. Die Entfärbung bleibt nämlich aus, wenn man mit sauerstofffreien Lösungen arbeitet.

Lösung von unterchloriger Säure, so tritt langsam eine Rotfärbung von abgeschiedenem Jod ein. Dieselbe Erscheinung erhält man, wenn man in feuchtem, bestrahltem Chloroform nachträglich Jodoform auflöst. Leitet man dagegen in die Jodoform-Chloroformlösung eine sehr kleine Menge gasförmiges Chlor ein, so wird die Lösung intensiv grüngelb, eine Farbe, die sehr beständig ist und wahrscheinlich durch die Bildung von Chlorjod zustande kommt. Diese Versuche lassen wohl keinen anderen Schluss zu, als dass bei der Bestrahlung von sauerstoffhaltigem Chloroform neben Salzsäure auch unterchlorige Säure bzw. Chlormonoxyd entsteht. Es liess sich auch die unterchlorige Säure quantitativ bestimmen. Zwar erhält man sie bei der Fällung mit Silbernitrat zusammen mit der Salzsäure, da das dabei gebildete Silberhypochlorit durch das längere Erhitzen völlig in Silberchlorid umgewandelt wird. Man kann aber die Menge der unterchlorigen Säure allein dadurch feststellen, dass man das bestrahlte Chloroform mit einer wässerigen, salzsauren Jodkalilösung schüttelt und das in Freiheit gesetzte Jod mit Natriumthiosulfat titriert. Diese Ergebnisse sind schon in Tabelle I aufgenommen.

Die früher vertretene Anschauung, dass die Vermehrung der Säureausbeute bei Wasserzusatz zum Chloroform zur Hälfte aus Chlorwasserstoff und zur Hälfte aus unterchloriger Säure besteht, erwies sich als irrig. Eine Erklärung auch dieses Befundes soll im Zusammenhang mit den anderen Reaktionen an späterer Stelle gegeben werden.

Unter der Wirkung von sichtbarem und ultraviolettem Licht kann Chloroform nur bei Anwesenheit von Feuchtigkeit oder Sauerstoff Säure bilden¹⁾. Bei allen hier beschriebenen Versuchen war eine Wirkung von sichtbarem Licht völlig ausgeschlossen, weil die Lichtintensitäten im Arbeitsraum und die Versuchszeiten dazu grössenordnungsmässig zu gering waren. Lichtreaktionen mit bemerkbaren Ausbeuten können nur im direkten Sonnenlicht und in längeren Versuchszeiten zustande kommen. Die Röntgeneffekte an den hochgereinigten Chloroformproben erwiesen sich auch als unabhängig vom Ausgangsmaterial, so dass hier wirklich eine genau definierte Erscheinung untersucht wurde; es erschien nun zweckmässig, für diese Reaktion das Verhältnis der chemischen Ausbeute zur eingestrahnten Röntgenenergie im Sinne der GLOCKERSchen Theorie zu bestimmen.

¹⁾ N. SCHOORL und L. M. VAN DEN BERG, *Pharmac. Weekbl.* **43**, 8. 1906. *Chem. Ztrblt.* **1906**, I, 442.

2. Messung der Salzsäureausbeute in Beziehung zur eingestrahnten Energie.

Für diese Messversuche mit absolut wasser- und sauerstofffreiem Chloroform wurde das käufliche Produkt zuerst durch fünfmaliges Ausschütteln mit Wasser von dem zugemischten Alkohol befreit. Die Entfernung des Wassers geschah dann durch 24stündiges Stehen über Chlorcalcium und weitere, mindestens 48stündige Behandlung mit metallischem Natrium. Das so getrocknete Chloroform wurde aus einem gewöhnlichen Destillierkolben aus Jenaer Glas in einem trockenen, absolut sauerstofffreien Stickstoffstrom über Natrium in einen zu dem Bestrahlungsgefäß passenden Destillierkolben und aus diesem dann im Stickstoffstrom in das hierzu besonders konstruierte Bestrahlungsgefäß destilliert. Destillierkolben und Bestrahlungsgefäß waren aus Jenaer Glas ohne jede Kittstelle, nur mit Schliffverbindungen hergestellt. Das Bestrahlungsgefäß war eine vollständig geschlossene, trommelförmige Küvette von 9·4 cm Durchmesser und 4·1 cm Dicke; die Glaswandstärke betrug etwa 2 mm. In die runde Seitenwand waren in 4·7 cm Entfernung zwei winkelförmig abgebogene Glasröhren eingeschmolzen, die ihrerseits durch Glashähne verschliessbar waren. Der eine Hahn war ein Dreiwegehahn, der erlaubte, das bei der Destillation zuerst übergehende Chloroform ausserhalb des Gefäßes aufzufangen. Die Hähne waren wie bei den früheren Gefässen mit Flansch für Quecksilberdichtung angefertigt, doch wurde statt des Quecksilbers Chloroform zur Dichtung und Schmierung genommen, das dann vor der Analyse sorgfältig entfernt wurde.

Die Salzsäurebestimmung wurde verbessert, indem die inzwischen von PRIKLADOWIZKY und APOLLONOW¹⁾ angegebene jodometrische Mikromethode benutzt wurde:

25 cm³ des bestrahlten Chloroforms wurden dreimal mit der gleichen Menge Wasser geschüttelt. Zu den wässrigen Auszügen, die nach Kontrollanalysen die gesamte gebildete Salzsäure enthielten, wurde 1 cm³ konzentrierte Salpetersäure und 2 cm³ 1/100 norm. Silbernitratlösung zugegeben. Die Lösung wurde 15 bis 20 Minuten zum Sieden erhitzt, im Dunkeln abgekühlt und das Chlorsilber dann abfiltriert. Im Filtrat wurde nach Zusatz von ein paar Tropfen Stärkelösung das überschüssige Silber mit einer Jod-Jodkalilösung bis zur auftretenden Blaufärbung zurücktitriert. Von der so verbrauchten Menge Jodlösung wurde 0·01 cm³ abgezogen, weil diese Menge nach den Angaben der Originalarbeit zur Erzeugung der blauen Farbe erforderlich ist. Die Silbernitrat- und Jod-Jodkalilösungen wurden

¹⁾ PRIKLADOWIZKY und APOLLONOW, Bioch. Z. 200, 133. 1929.

zu jedem Versuch mit einer genauen Natriumchloridlösung eingestellt, die aus umkristallisiertem und geglühtem Natriumchlorid durch Einwiegen bereitet war. Alle Analysen wurden doppelt ausgeführt, die Abweichungen der Ergebnisse betrugen trotz der absolut kleinen Mengen immer weniger als 2%.

Als Strahlenquelle diente nunmehr eine Mediaröhre von C. H. F. Müller für Materialuntersuchungen mit Wolframantikathode und Strichfokus. Die Röhre lag, wie die bei den früheren Versuchen benutzte, in einem Bleikasten aus 4 mm starkem Walzblei. Der Abstand des Brennflecks von der Vorderwand des Kastens betrug etwa 8 cm; in der Bleiwand befand sich ein kreisrundes Loch von 52 mm Durchmesser, dessen Mittelpunkt dieselbe Höhe über der Grundplatte des Kastens hatte wie der Brennfleck. Abstand und Grösse dieses Loches waren so bemessen, dass das Bestrahlungsgefäss, das sich dicht an der Bleiwand befand, mit seinem Rand noch etwas über den Strahlenkegel hinausragte, der durch das Loch hindurchkam. Zwischen die Bleiblende und das Bestrahlungsgefäss kam noch ein Strahlenfilter, bestehend aus 0.3 mm ($HfO_2 + ZrO_2$) + 0.5 mm Cu + 2 mm Al . Die genauen Angaben über dieses Filter folgen in einem besonderen Abschnitt. Durch dieses Filter wurde jedenfalls eine hinreichende Homogenität der das Chloroform treffenden Strahlung erreicht. Die effektive Wellenlänge war 0.212 Å.

Zur Intensitätsmessung diente eine WULFFSche Ionisationskammer, deren Arm durch Blei vor Strahlung geschützt war. Es liess sich auf diese Weise zwar die Intensität der durch das leere Gefäss hindurchtretenden Strahlung bestimmen, nicht aber die Intensität bei gefülltem Gefäss. In dem ersten Falle konnte man nämlich infolge der Härte der Strahlung und infolge des geringen Schwächungskoeffizienten des Glases und der Luft die Streustrahlung, die auf die Ionisationskammer traf, gegenüber der geradlinig hindurchtretenden Primärstrahlung vernachlässigen; ausserdem konnte man diese Strahlung auch noch als parallel ansehen (Öffnungswinkel der Ionisationskammer = 10°); so waren für alle Beziehungen noch die einfachen Formeln für parallele Strahlung anwendbar. Diese vereinfachenden Annahmen durfte man bei gefülltem Bestrahlungsgefäss nicht mehr machen, weil in diesem Falle die Streustrahlung einen wesentlichen Teil der auf die Ionisationskammer auffallenden Strahlung ausmachte, und weil die Verlängerung des Absorptionsweges infolge der Divergenz der Primärstrahlung bei dem im Vergleich zu Luft stark absorbierenden Chloroform für den Gesamtbetrag der Absorption von Bedeutung wurde. Die Divergenz

des Strahlenbündels liess sich in diesem Falle rechnerisch berücksichtigen. Man konnte also nicht die absolute Intensität der durch das Chloroform hindurchtretenden Strahlung messen, wohl aber ihre Konstanz verfolgen oder kleine Schwankungen messen, was bei Belichtungen bis zu 8 Stunden Dauer sehr wesentlich war. Ausserdem liess sich aus dem Vergleich der Messungen ohne und mit leerem und vollem Gefäss unter Berücksichtigung der geometrischen Verhältnisse berechnen, wie gross die Intensität der auf das Chloroform selbst auftreffenden Strahlung war, und dies war ja für die weitere Berechnung die wichtigste Grösse. In Tabelle 2 sind die Versuchsdaten und die sich daraus ergebenden Zahlen zusammengestellt.

Tabelle 2. *W*-Antikathode. 100 Kilovolt. 3 Milliamp.

1	2	3	4	5	6	7	8
Belichtungs- dauer in Std.	Gesamt- menge CHCl_3 in Gramm	Einge- strahlte Energie in $R \cdot \text{cm}^2$	Von der Ge- fässvorder- wand absorbiert $R \cdot \text{cm}^2$	Vom CHCl_3 absorbierte Energie in $R \cdot \text{cm}^2$	Gesamt- menge HCl in mg	HCl -Aus- beute in 10^{-6} Mol	$\frac{E_0}{\text{Mol HCl}}$
6	332	17700	1600	15700	1.255	34.4	$4.57 \cdot 10^8$
8	328	26500	2400	23400	1.742	48.2	$4.86 \cdot 10^8$

In Spalte 3 der Tabelle ist die Energie verzeichnet, die die Vorderfläche des Bestrahlungsgefässes trifft. Spalte 4 enthält die von der Vorderwand des Gefässes allein absorbierte Energie, nämlich etwa 9 % der aufgestrahlten. In Spalte 5 ist der Energiebetrag angegeben, der in der Chloroformschicht durch Absorption oder Streuung aus dem geradlinigen Strahlengang verloren geht. Diese Grösse ist unter Berücksichtigung der Divergenz des Strahlenbündels mit dem später angegebenen Absorptions- und Streuungskoeffizienten berechnet worden. Die in Spalte 8 verzeichneten Zahlen geben die Energiemengen an, die zur Bildung von 1 Mol Salzsäure eingestrahlt werden müssen, und sind die Unterlage zur Berechnung der zur Bildung von 1 Mol Salzsäure erforderlichen Elektronenenergie. Die Übereinstimmung auf 6% dieser unter verschiedenen Versuchsbedingungen erhaltenen Zahlen ist befriedigend und beweist zugleich von neuem die Linearität der Chlorwasserstoffausbeute mit der Energie. Das Ausbleiben von Chlor und unterchloriger Säure wurde auch in diesem Falle festgestellt, ebenso das Fehlen einer Nachreaktion.

Nach der Theorie von GLOCKER ist für die chemische Wirkung der Röntgenstrahlen nicht die absorbierte Energie massgebend, sondern der in Photo- und COMPTON-Elektronen verwandelte Bruchteil. Dieser errechnet sich nach GLOCKER aus der Formel

$$\gamma = \frac{\mu + \sigma_v}{\mu + \sigma_0} (1 - e^{-(\mu + \sigma_0)D}). \quad (1)$$

Darin ist γ die Elektronenausbeute, μ der Absorptionskoeffizient, σ_0 der klassische Streukoeffizient und σ_v der Rückstosskoeffizient, der sich seinerseits nach der COMPTONSchen Gleichung

$$\sigma_v = \frac{\alpha}{(1 + 2\alpha)^2} \cdot \sigma_0 \quad (2)$$

errechnen lässt. Die Grösse α , die hier noch auftritt, ist nur eine Abkürzung für den Ausdruck

$$\alpha = \frac{h}{m \cdot c^2}, \quad (3)$$

wofür sich beim Einsetzen der Zahlenwerte

$$\alpha = \frac{0.0242}{\lambda} \quad (3a)$$

(λ = eingestrahlte Wellenlänge) ergibt. Die in diesen Formeln auftretenden Grössen lassen sich additiv aus den Werten für die einzelnen Atome unter Berücksichtigung ihres prozentualen Anteils am ganzen Molekül berechnen.

Für den Streukoeffizienten $\frac{\sigma_0}{\varrho}$ ergibt sich auf diese Weise folgendes:

$$\frac{\sigma_0}{\varrho_{(CHCl_3)}} = 0.008 \frac{\sigma_0}{\varrho_{(H)}} + 0.100 \frac{\sigma_0}{\varrho_{(C)}} + 0.892 \frac{\sigma_0}{\varrho_{(Cl)}}. \quad (4)$$

Der Wert des Streukoeffizienten $\frac{\sigma_0}{\varrho}$ (ϱ = spez. Gewicht) ist nach den Zahlen, die im LANDOLT-BÖRNSTEIN angegeben sind, für Wasserstoff = 0.35 und für Kohlenstoff und Chlor = 0.15. Dann ergibt sich als Streukoeffizient für Chloroform

$$\frac{\sigma_0}{\varrho} = 0.153. \quad (4a)$$

Der Absorptionskoeffizient $\frac{\mu}{\varrho}$ lässt sich ebenso additiv aus den Absorptionskoeffizienten der einzelnen Atome berechnen, und diese wiederum erhält man nach der Interpolationsformel von ALLEN

$$\frac{\mu}{\varrho} = 7.82 \cdot 10^{-3} \cdot z^{2.92} \cdot \lambda^{2.92}, \quad (5)$$

worin z die Ordnungszahl des absorbierenden Atoms und λ die eingestrahlte Wellenlänge ist. Aus dieser Formel ergibt sich als Absorptionskoeffizient des Chloroforms für die angewandte Wellenlänge

$$\frac{\bar{\mu}}{\varrho} = 0.303. \quad (5a)$$

Diese Berechnung wurde durch den experimentellen Befund an Chloroform bestätigt. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass man gewöhnlich nicht den Absorptionskoeffizienten $\bar{\mu}$, sondern den Schwächungskoeffizienten μ misst, deren Beziehung zueinander durch die Formel

$$\frac{\mu}{\varrho} = \frac{\bar{\mu}}{\varrho} + \frac{\sigma_0}{\varrho} \quad (6)$$

angegeben wird. Der aus dem berechneten $\frac{\bar{\mu}}{\varrho}$ sich ergebende Schwächungskoeffizient des Chloroforms ist

$$\frac{\mu}{\varrho} = 0.458, \quad (6a)$$

während sich aus den Beobachtungen ein aus übersichtlichen Gründen ein wenig abweichender Mittelwert von

$$\frac{\mu}{\varrho} = 0.422 \quad (6b)$$

ergibt. Die experimentellen Daten dieser Bestimmung werden in einem späteren Kapitel wiedergegeben werden.

Fasst man nun alle genannten Gleichungen unter Anwendung auf den vorliegenden Fall der Zersetzung von Chloroform durch die K -Strahlung des Wolframs ($\lambda = 0.209 \text{ \AA}$) zusammen, so ergibt sich als Elektronenausbeute γ der Gleichung (1)

$$\gamma = 0.637. \quad (7)$$

Es werden also von der auftretenden Energie E_0 in dem mit Chloroform gefüllten Gefäß 63.7% in Elektronenenergie verwandelt. Hierzu ist als Zusatzglied nun noch die Elektronenenergie zuzufügen, die durch Absorption der Streustrahlung in dem Chloroform entsteht.

Eine Berechnung dieses Zusatzgliedes ist wegen der Divergenz der Strahlung aus den vorhandenen Formeln nicht ohne weiteres möglich. Da es sich aber hierbei im ganzen nur noch um ein Korrekturglied handelt, ist es sicher kein grosser Fehler, wenn man die in Frage kommenden Zahlen für ein System mit parallelem Strahlengang berechnet, und das sich aus dieser Berechnung ergebende Verhältnis der

im System selbst wieder absorbierten Streustrahlung zu der gesamten Streustrahlung auf das vorliegende System mit divergenter Primärstrahlung überträgt¹⁾. Für parallele Primärstrahlung vereinfachen sich nämlich die von GLOCKER²⁾ gegebenen Formeln für die Streustrahlung und lauten dann:

a) für die vorderseitige Streustrahlung:

$$\frac{Z_V}{E_0} = \frac{3}{8} \cdot \frac{\sigma_0}{\mu} \cdot G(\mu D, \cos \vartheta), \quad (8)$$

b) für die rückseitige Streustrahlung:

$$\frac{Z_R}{E_0} = \frac{3}{8} \cdot \frac{\sigma_0}{\mu} \cdot e^{-\mu D} \cdot g(\mu D, \cos \vartheta). \quad (9)$$

Beim Einsetzen der Zahlenwerte erhält man dann für die vorderseitige Streustrahlung

$$Z_V = 0.055 E_0 \quad (8a)$$

und für die rückseitige Streustrahlung

$$Z_R = 0.018 E_0. \quad (9a)$$

Aus der Formel für die Gesamtschwächung der Primärstrahlung

$$E = E_0 \cdot e^{-(\mu + \sigma_0) D} \quad (10)$$

ergibt sich, dass auf Streuung insgesamt

$$S = 0.308 E_0 \quad (10a)$$

entfällt. Aus den Gleichungen (8a), (9a) und (10a) ergibt sich, dass von der gesamten Streustrahlung von $0.308 E_0$ im ganzen $0.073 E_0$ wieder austreten. Es werden also $0.235 E_0 = 76\%$ der gesamten Streustrahlung von dem Chloroform absorbiert, und dies ist die Beziehung, die auf das Versuchssystem mit divergentem Strahlenbündel übertragen werden soll.

Um die im vorhergehenden Abschnitt abgeleitete Beziehung zwischen Gesamtstreustrahlung und wieder absorbierten Streustrahlung auf die vorliegenden Versuche mit divergenter Primärstrahlung zu übertragen, muss man zunächst berechnen, wie sich die Gesamtschwächung auf Absorption und Streuung verteilt. Für die Gesamtschwächung gilt bei divergenter Primärstrahlung

$$\frac{E}{E_0} = \int_0^\phi e^{-\frac{\mu D}{\cos \varphi}} \sin \varphi d\varphi. \quad (11)$$

1) Näheres über die Rechnung in einer demnächst erscheinenden Arbeit von G. CRONHEIM und N. KÜRTI. 2) R. GLOCKER und M. KAUPP, Physikal. Z. **22**, 200, 1921.

Die Auflösung ergibt

$$\frac{E}{E_0} = \mu D \left[\frac{1}{\mu D} \cdot e^{-\mu D} - \frac{\cos \varphi}{\mu D} e^{-\frac{\mu D}{\cos \varphi}} - Ei(-\mu D) + Ei\left(-\frac{\mu D}{\cos \varphi}\right) \right]. \quad (12)$$

Im vorliegenden Fall ist

$$\frac{E}{E_0} = 0.026. \quad (12a)$$

Es werden also $0.974 \cdot E_0$ im Chloroform zurückgehalten, von denen $0.648 \cdot E_0$ durch Absorption und $0.326 \cdot E_0$ durch Streuung verloren gehen. Von der Streustrahlung werden nun nach der früheren Berechnung für parallele Primärstrahlung, die auf den vorliegenden Fall übertragen werden soll, 76 % wieder im Chloroform absorbiert, geben also auch die entsprechende Anzahl Photo- und COMPTON-Elektronen und müssen deshalb mit berücksichtigt werden. 76 % der Streustrahlung sind aber $0.247 \cdot E_0$, und dies ist der Betrag, der bei der Berechnung der Photo- und COMPTON-Elektronenausbeute der Primärenergie noch zu berücksichtigen ist. Der dieser Energie entsprechende Bruchteil von Elektronenenergie ergibt sich aus dem Verhältnis

$$\frac{\bar{\mu} + \sigma_v}{\mu} = 0.70, \quad (13)$$

so dass schliesslich als zusätzliche Elektronenenergie der Betrag von $0.173 E_0$ folgt.

Tabelle 3.

Zur Bildung von 1 Mol HCl eingestrahlte Energie in $R \cdot cm^2$	Elektronenenergie aus der Primär- strahlung	Zusätzliche Elektronen- energie	Gesamtbetrag der Elektronenenergie E_e in $R \cdot cm^2$ für 1 Mol HCl
$4.57 \cdot 10^8$	$2.91 \cdot 10^8$	$0.79 \cdot 10^8$	$3.70 \cdot 10^8$
$4.86 \cdot 10^8$	$3.09 \cdot 10^8$	$0.84 \cdot 10^8$	$3.93 \cdot 10^8$

Von Wichtigkeit ist jetzt noch die Umrechnung der Elektronenenergie in Wärmeeinheiten. RUMP¹⁾, der vergleichende Energiemessungen an Röntgenstrahlen mit einer Ionisationskammer und einem Calorimeter gemacht hat, fand, dass sich die Beziehung zwischen der R -Einheit und der in Erg/cm^2 gemessenen Energie in folgender Weise ausdrücken lässt:

$$\varepsilon = 0.36 \left(\frac{\bar{\mu} + \sigma_v}{\varrho} \right)_{\text{Luft}} \cdot \frac{E}{i}, \quad (14)$$

hierin ist E die Energie in Erg/cm^2 , i der Ionisationsstrom und ε die

1) W. RUMP, Z. Physik **43**, 254. 1927.

Ionisierungsarbeit des Gases, mit dem die Ionisationskammer gefüllt ist, im vorliegenden Falle Luft. RUMP diskutiert in seiner Arbeit noch eingehend, welchen Wert man für die Ionisierungsarbeit der Luft einzusetzen hat und kommt nach Berücksichtigung einer Korrektur¹⁾, die sich auf Grund einer Nacheichung seiner Ionisationskammer als erforderlich erwies, zu einem Wert von im Mittel 33 Volt. Unter Zugrundelegung dieses Wertes ergibt sich für die vorliegenden Versuche, dass $1 R = 5.5 \cdot 10^{-5} \text{ cal/cm}^2$ ist.

Die Versuche hatten ergeben, dass zur Bildung von 1 Mol Chlorwasserstoff im Mittel $4.71 \cdot 10^8 R \cdot \text{cm}^2$ eingestrahlt werden mussten, von denen 81 % ($63.7 + 17.3$) in Elektronenenergie verwandelt wurden, d. h. chemisch wirksam waren. Zum chemischen Umsatz sind also für je 1 Mol Salzsäure $3.81 \cdot 10^8 R \cdot \text{cm}^2$ verbraucht; das sind aber nach der oben angegebenen Beziehung 21000 cal. Die Bildung von 1 Mol Chlorwasserstoff durch röntgenchemische Zersetzung des Chloroforms erfordert also eine Energie von 21 kcal in Form von Sekundärelektronen.

3. Der Mechanismus der beschriebenen Röntgenreaktionen.

Die zur Bildung von 1 Mol Chlorwasserstoff erforderliche Energie ist erstaunlich klein, wenn man bedenkt, wie gross die Energien sind, die zur Sprengung des Chloroformmoleküls erforderlich sind. Die Vereinfachungen bei der Berechnung der zur Bildung von 1 Mol Chlorwasserstoff erforderlichen Energie der Sekundärelektronen sind hiergegen belanglos.

Nach den neuesten Messungen von DADIEU und KOHLRAUSCH²⁾ aus dem RAMAN-Effekt ist die Trennungswärme der C—H-Bindung im Chloroform 97.6 kcal, und nach GRIMM³⁾ ist die Trennungsenergie der C—Cl-Bindung 70 bis 76 kcal. Berechnet man nun aus der eingestrahnten Energie die Zahl der maximal möglichen Elementarakte, bei denen Abspaltung eines Chlor- oder eines Wasserstoffatoms erfolgen kann, so sieht man, dass diese Zahl nur einen Bruchteil der umgesetzten Moleküle beträgt. Es müssen sich also an jeden Elementarakt noch weitere Reaktionen anschliessen, die den Umsatz vervielfachen: Es handelt sich also um Kettenreaktionen nach Art vieler bekannter chemischer Wirkungen des Lichts.

¹⁾ Nach Privatmitteilung von Herrn Prof. GLOCKER. ²⁾ DADIEU und KOHLRAUSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 251. 1930. ³⁾ H. G. GRIMM, zitiert nach Handb. d. Physik **24**, 536.

Im folgenden Abschnitt soll nun versucht werden unter diesem Gesichtspunkt, d. h. unter der Annahme von Kettenreaktionen, zunächst die Chlorwasserstoffbildung aus Chloroform, dann aber auch die schon früher mitgeteilten röntgenchemischen Zersetzungen anderer Kohlenstoffhalogenverbindungen allein und zusammen mit Kohlenwasserstoffen zu erklären. Ein grosser Teil der hierher gehörigen Versuchsergebnisse ist schon früher mitgeteilt worden, doch erscheint es zweckmässig, sie unter den neuen Gesichtspunkten am jeweils gegebenen Ort noch einmal zu erläutern.

Vorerst sollen in der Tabelle 4 die in Frage kommenden Bildungs- bzw. Trennungswärmen zusammengestellt werden.

Tabelle 4.

Trennungswärme der Bindung: $C-H = 92$ kcal¹⁾ in Kohlenwasserstoffen

$C-H = 97.4$ „ im Chloroform²⁾

$C-Cl = 73$ „ ¹⁾

$H-OH = 111$ „ ³⁾

$Cl-Cl = 58.5$ „ ⁴⁾

$C-C = 71$ „ ¹⁾

$C=O = 190$ „ ¹⁾

$O=O = 128$ „ ³⁾

$H-H = 101$ „ ³⁾

Bildungswärmen: $Cl + Cl + O = Cl_2O + 99$ kcal⁵⁾

$H + Cl = HCl + 102$ „ ⁶⁾

$C + O + Cl = COCl + 250$ „ ⁷⁾

$H + O + Cl = HOCl + 173$ „ ⁸⁾

$COCl + Cl = COCl_2 + 75$ „ ⁹⁾

¹⁾ H. G. GRIMM, loc. cit. ²⁾ Dieser Wert ist aus den Zahlen von DADIEU und KOHLRAUSCH berechnet worden unter der Annahme, dass die aliphatische $C-H$ -Bindung im allgemeinen einen Wert von 92 kcal hat, und dass die Bindungsfestigkeit proportional dem Quadrat der Grundschiwingung ist. ³⁾ R. MECKE, Z. physikal. Ch. (B) 7, 108. 1930. ⁴⁾ H. KUHN, Z. Physik 39, 77. 1927.

⁵⁾ Berechnet aus:

$Cl_2 + \frac{1}{2} O_2 = Cl_2O - 24$ kcal (nach Mitteilung von Herrn WEKUA, noch unver-

$Cl + Cl = Cl_2 + 58$ „ öffentlich).

$O = \frac{1}{2} O_2 + 64$ „

$Cl + Cl + O = Cl_2O + 98$ kcal.

⁶⁾ Berechnet aus:

$\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Cl_2 = HCl + 22.0$ kcal (THOMSEN, Thermochem. Untersuchungen. II, 20)

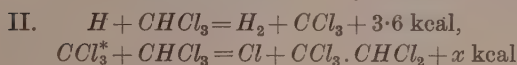
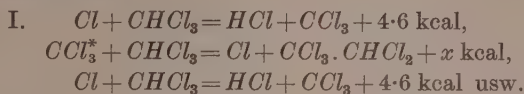
$H = \frac{1}{2} H_2 + 50.5$ „

$Cl = \frac{1}{2} Cl_2 + 29.5$ „

$H + Cl = HCl + 102$ kcal.

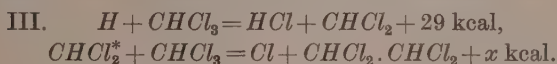
⁷⁾ ⁸⁾ ⁹⁾ Siehe gegenüberstehende Seite.

Im einzelnen wird man sich den Reaktionsmechanismus in folgender Weise vorzustellen haben: Durch Elektronenstoss erfolgt irgendeine Zerstörung des Chloroformmoleküls, wobei freie Chloratome und ein freies Wasserstoffatom auftreten können. Mit beiden Atomen lassen sich nach folgendem Schema Ketten beginnen, die zu Chlorwasserstoff führen:



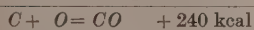
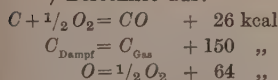
und weiter wie oben.

Sehr wahrscheinlich tritt auch die Reaktion ein:

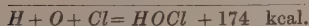
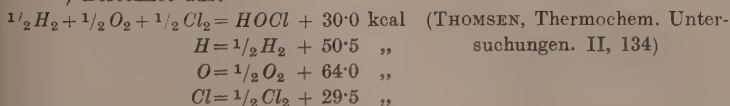


Die Zahl der Kettenglieder ist sicher nicht sehr gross. Aus der Energie der Sekundärelektronen von 21 kcal pro Mol HCl einerseits und der Ablösungsarbeit des Cl -Atoms von 73 kcal folgt, dass bei vollständiger Ausnutzung der eingestrahnten Energie die Ketten eine Mindestlänge von etwa vier Gliedern haben würden. Tatsächlich wird

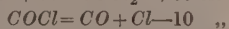
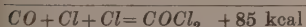
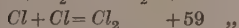
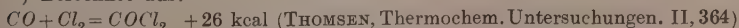
7) Berechnet aus:



8) Berechnet aus:



9) Berechnet aus:



diese Mindestzahl sicher immer weit überschritten werden, weil durch Dissipierung mehr oder weniger grosse Energieverluste auftreten müssen. Auf der anderen Seite geht aus dem weiter unten zu besprechenden Einfluss des Sauerstoffs hervor, dass die Kettenlänge doch auch nicht extrem gross ist. Man wird vielleicht eine durchschnittliche Kettenlänge von grössenordnungsmässig 10 bis 20 Gliedern anzunehmen haben. Es tritt immer als Zwischenprodukt ein Körper CCl_3 auf, der nach seiner Entstehung eine geringe Aktivierungsenergie mitführen kann, und um überhaupt mit $CHCl_3$ weiter reagieren zu können, aktiviert sein muss. Die Reaktion

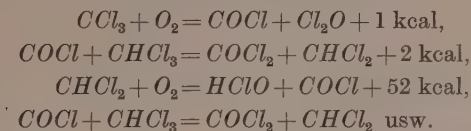


ist nämlich an sich endotherm und nur möglich, wenn der Körper CCl_3 mindestens die bei seiner Entstehung freiwerdende Energie von 4.6 kcal als Aktivierungsenergie mitbekommt¹⁾. Der Abbruch der Kette erfolgt offenbar dadurch, dass dieses CCl_3 seine Aktivierungsenergie vor einer Reaktionsmöglichkeit verliert. So ist die früher festgestellte lineare Abhängigkeit der Chlorwasserstoffausbeute von der Intensität der Röntgenstrahlen zu verstehen. Der Fall, dass ungesättigte Zwischenkörper der Reaktionskette sich gegenseitig absättigen, kommt offenbar nicht vor. Diese Art des Abbruchs ergäbe nämlich eine Abhängigkeit der Chlorwasserstoffausbeute von der Quadratwurzel aus der Intensität, da ja die Konzentration jedes Zwischenglieds der Kette der eingestrahnten Intensität direkt proportional ist. Ein Abbruch der Kette durch Verunreinigungen hätte auch eine lineare Abhängigkeit der Ausbeute von der Intensität zur Folge, ist aber infolge der leichten Reproduzierbarkeit der Versuche an verschiedenen Chloroformproben unwahrscheinlich. Man muss allerdings auch annehmen, dass das entaktivierte Radikal CCl_3 auf irgendeine Weise als solches verschwindet (durch Anlagerung?), weil sonst die Möglichkeit besteht, dass es doch einmal durch Stoss die zur Reaktion mit Chloroform nötige Aktivierungsenergie erhält. Über diese Verschwindereaktion des Körpers CCl_3 kann nichts gesagt werden.

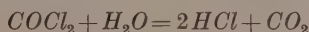
Unter dem Gesichtspunkt der Kettenreaktionen ist auch der Einfluss des Sauerstoffs auf die Bildung sowohl von Chlorwasserstoff

¹⁾ Aus der geringen Zahl der Kettenglieder kann man sogar schliessen, dass die Aktivierungsenergie noch wesentlich grösser ist, indem die Radikale, die aus der Kette noch innere Energie enthalten, durch die der Temperatur entsprechenden aktivierenden Stösse reaktionsfähig gemacht werden.

als auch von unterchloriger Säure zu verstehen. In Tabelle 1 war gezeigt worden, dass bei Anwesenheit von Sauerstoff die Chlorwasserstoffbildung vermehrt wird, und dass ausserdem daneben unterchlorige Säure entsteht. Hier ist die folgende Kette möglich:



Daneben verläuft dann die einfache chemische Umsetzung



entweder mit dem gelösten Wasser oder beim Ausschütteln mit Wasser zur Bestimmung der gebildeten Salzsäure. Dies erklärt, dass man auch bei völlig trockenem Chloroform bei Sättigung mit Sauerstoff recht erhebliche Mengen Chlorwasserstoff erhalten kann. Auch bei dieser Kette wird man annehmen, dass die bei der $COCl$ -Bildung jeweils auftretende Energie von 1 bzw. 52 kcal wenigstens zum Teil als Aktivierungsenergie erhalten bleibt¹⁾. Lässt man andererseits das entstehende Produkt $CHCl_2$ mit Chloroform reagieren, so gilt dafür dasselbe, was für die Reaktion von CCl_3 mit Chloroform schon ausgeführt ist.

Die Reaktion des Körpers CCl_3 mit Sauerstoff ist im Gegensatz zu der mit Chloroform exotherm. Macht man die Annahme, dass zum Eintritt dieser Reaktion keine irgend nennenswerte besondere Aktivierungsenergie erforderlich ist, so muss jedes Zusammentreffen mit Sauerstoff zur Reaktion nach obigem Schema führen.

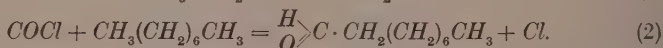
Dieser Umstand zusammen mit der Tatsache, dass die Reaktion von $CHCl_2$ mit Sauerstoff mit noch viel grösserer Energieausbeute verläuft, und dadurch lange Ketten schafft, erklärt den starken

¹⁾ Die frühere Annahme, dass Reaktionen mit freien Atomen oder Radikalen ohne jede Aktivierungsenergie verlaufen, ist durch die Theorie von LONDON nicht gestützt. Seine Theorie lässt es auch für diese Reaktionen vermuten, dass sie eine wenn auch nur kleine Aktivierungswärme benötigen. Die letzten Arbeiten von BODENSTEIN (noch unveröffentlicht) über den Mechanismus bei der Chlorknallgasreaktion führen auch bereits auf diese Annahme hin, und HARTECK hat bei seinen Versuchen mit Sauerstoffatomen nachgewiesen, dass die benötigte Aktivierungsenergie sogar erheblich sein kann. (Vgl. P. HARTECK, Vortrag Bunsengesellschaft Heidelberg 1930, noch ungedruckt.)

Einfluss, den der Sauerstoffgehalt der Flüssigkeiten trotz seiner geringen Konzentration auf die Säureausbeute hat¹⁾.

In einer früheren Arbeit war schon die Tatsache mitgeteilt worden, dass kleine Mengen von Ligroin oder Cyclohexan dem Chloroform zugesetzt die Ausbeute an Chlorwasserstoff wesentlich herabsetzen, also eine dem Alkohol ähnliche hemmende Wirkung haben. In weiteren Versuchen war ferner festgestellt worden, dass die Ausbeute an unterchloriger Säure bzw. Chlormonoxyd kleiner als $0.1 \cdot 10^{-6}$ Mol, nämlich nur eben spurenhaf war, obgleich stets Sauerstoff zugegen war.

Diese Herabsetzung der Säurebildung scheint darauf zu beruhen, dass das Ligroin die Reaktionen stört, die sonst mit dem Sauerstoff verlaufen. Für diese Annahme spricht auch der Befund, dass bei Anwesenheit von Ligroin nur Spuren von unterchloriger Säure bzw. Chlormonoxyd entstehen, und dass die Chlorwasserstoffausbeute bei gleichem Ligroinzusatz durch den Wasser- und Sauerstoffgehalt der Flüssigkeiten so gut wie gar nicht beeinflusst wird. Man hätte den Einfluss von Kohlenwasserstoffen dann so zu verstehen, dass die Bildung von Chlorwasserstoff in der „reinen“ Chloroformkette durch ihre Anwesenheit nicht gestört wird, während die mit dem Sauerstoff verlaufenden Ketten durch den Kohlenwasserstoff abgebrochen werden. Formelmässig könnte man sich dies etwa in folgender Weise vorstellen:



Das hierbei auftretende Chloratom könnte seinerseits immer nur eine „reine“ Chloroformkette weiterführen, in der ja nur Chlorwasserstoff entsteht. Diese Weiterführung gibt immer nur eine geringe Ausbeuteerhöhung gegenüber der starken Ausbeuteerhöhung durch die

¹⁾ Der hier angenommene Reaktionsmechanismus für sauerstoffhaltiges Chloroform steht im Einklang mit einer anderen Beobachtung, nämlich der Tatsache, dass der dem Chloroform gewöhnlich beigemischte Alkohol stark verzögernd auf die Säurebildung wirkt. Bekanntlich verhindert ja Alkohol die im Licht vor sich gehende Bildung von Phosgen aus Chloroform, wofür allerdings eine ins einzelne gehende Deutung nicht gegeben werden kann (N. SCHOORL und C. M. VAN DEN BERG, *Pharmac. Weekbl.* **42**, 877. 1905. *Chem. Ztrblt.* **1905**, II, 1623). Da nun bei der röntgenchemischen Zersetzung von sauerstoffhaltigem Chloroform der Säurebildung die Entstehung von Phosgen vorausgeht, ist es verständlich, dass diese Säurebildung bei Anwesenheit von Alkohol zurückgedrängt wird. Über diese reaktionshemmende Wirkung des Alkohols liegen genauere Versuche nicht vor.

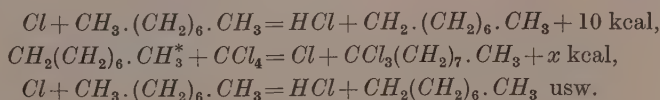
Sauerstoffkette. Eine Stütze findet diese Auffassung noch darin, dass die unmessbaren Spuren von Chlormonoxyd nachgewiesen werden konnten, das am Anfang jeder durch den Kohlenwasserstoff abgebrochenen Chloroform-Sauerstoffkette entstehen muss.

Durch die Annahme von Kettenreaktionen werden auch noch andere frühere Versuchsergebnisse verständlich. Es war gezeigt worden, dass in Mischungen von Tetrachlorkohlenstoff mit Kohlenwasserstoffen bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen ebenfalls Chlorwasserstoff entsteht, und es hatte sich ausserdem eine seinerzeit nicht aufgeklärte, merkwürdige Abhängigkeit der Ausbeute von dem Mischungsverhältnis gezeigt. Bei der Annahme von Kettenreaktionen ist dies jedoch gar nicht mehr merkwürdig. Denn ebenso wie das Chlor aus dem Tetrachlorkohlenstoff eine Kette einleiten kann, kann es der Wasserstoff aus dem Ligroin, und dies erklärt, wie im folgenden dargestellt wird, vollständig die Beziehung zwischen Säureausbeute und Mischungsverhältnis. Zunächst sind in Tabelle 5 noch einmal die Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 5. 60 Kilovolt. 2 Milliamp. 2 Stunden.
Zu 10 cm³ Tetrachlorkohlenstoff wurden zugesetzt:

cm ³ Molprozent	Ligroin					Cyclohexan	
	0.10 0.5	0.25 1.6	2.00 10.6	5.00 22.5	10.0 37.2	0.25 1.5	2.00 10.4
Säureausbeute in 10 ⁻⁶ Mol	7.2 7.2	10.2 9.3	7.2 7.7	8.6 7.8	6.6 —	9.3 6.8	5.0 5.3

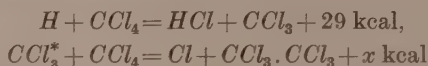
Auch in diesem Falle lässt sich die Bildung von Chlorwasserstoff durch eine Kettenreaktion erklären:



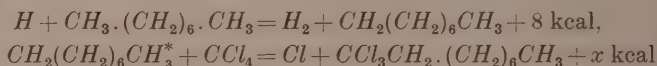
Für diese Kette gelten in bezug auf Energieausbeute und Kettenabbruch ganz ähnliche Bedingungen wie bei der Chloroformkette. Der Energieüberschuss von 10 kcal in dem ersten Glied muss ganz oder teilweise auf den Ligroinrest übergehen, um das zweite Glied zu ermöglichen. Genau so wie beim Chloroform würde auch hier der Kettenabbruch dadurch erfolgen, dass der Ligroinrest einmal nicht mehr die zur Umsetzung mit Tetrachlorkohlenstoff erforderliche Akti-

vierungsenergie erhält. Die Aktivierungsenergie könnte z. B. dadurch verloren gehen, dass sie sich auf die vielen Freiheitsgrade des grossen Moleküls gleichmässiger verteilt.

Ausser mit freien Chloratomen muss man in den Gemischen mit Kohlenwasserstoffen natürlich auch viel häufiger mit dem Vorhandensein freier Wasserstoffatome rechnen als im reinen Chloroform. Dies macht jedoch für die Chlorwasserstoffbildung praktisch gar nichts aus. Mit einem Wasserstoffatom als Kettenbeginn würde die Reaktion nämlich folgendermassen ablaufen:



oder auch



und nun weiter wie oben.

Man sieht, dass man immer schon im zweiten Glied der Kette Chlor bekommt, das die Kette dann wie oben fortsetzen kann.

Der Umstand, dass man sowohl mit Wasserstoff- wie auch mit Chloratomen Ketten mit gleicher Chlorwasserstoffausbeute beginnen kann, erklärt nun auch die schon früher festgestellte Beziehung zwischen der Säureausbeute und dem Mischungsverhältnis Tetrachlorkohlenstoff: Ligroin in folgender Weise: In Reihe 5 der Tabelle 6 sind die für eine Wellenlänge von 0.8 Å sich ergebenden spezifischen Schwächungskoeffizienten eingetragen. Setzt man diese Schwächungskoeffizienten, wie dies in Reihe 7 geschehen ist, in Beziehung zu der Menge gebildeten Chlorwasserstoffs, so ergibt sich, mit Ausnahme des ersten Wertes für sehr kleine Ligroinkonzentration, ein ziemlich konstanter Wert.

Tabelle 6.

1	cm ³ CCl ₄	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
2	cm ³ Ligroin	0.1	0.25	2.0	5.0	10.0
3	Molprozent CCl ₄	99.5	98.4	89.4	77.2	62.8
4	Molprozent Ligroin	0.5	1.6	10.6	22.8	37.2
5	$\frac{\mu}{\rho}$ des Gem.	15.0	14.8	13.5	11.8	9.75
6	Säureausbeute in 10 ⁻⁶ Mol	7.2	9.8	7.9	8.2	6.6
7	$\frac{\mu}{\rho} : HCl$	2.09	1.51	1.71	1.44	1.48

Das heisst nichts anderes, als dass die Chlorwasserstoffausbeute aus Gemischen von Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin mit Ausnahme extrem hoher oder niedriger Konzentrationen eines der beiden Stoffe unabhängig ist von dem Mischungsverhältnis und nur abhängig von der Absorption der Röntgenstrahlen durch das jeweilige Gemisch. Bei extremen Konzentrationsverhältnissen — wie bei dem ersten Wert — muss man annehmen, dass die durch Sekundärelektronen in Freiheit gesetzten Chlor- bzw. Wasserstoffatome wenigstens teilweise verschwinden, ehe sie die Möglichkeit haben, eine der angenommenen Reaktionsketten einzuleiten. Die Konstanz des Verhältnisses von Absorption zu Ausbeute ist ein deutlicher Hinweis auf die Richtigkeit der oben dargelegten Auffassung, dass es für die Ausbeute belanglos ist, ob durch Elektronenstoss ein Wasserstoff- oder ein Chloratom aus seiner Bindung gelöst wird, sondern dass es nur auf die Gesamtzahl der in Freiheit gesetzten Atome ankommt. Deren Zahl ist aber direkt proportional der Absorption, so dass sich ein konstantes Verhältnis zwischen Absorption und Ausbeute ergeben muss.

Es seien zum Schluss noch Versuche mit Gemischen von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff besprochen, deren Ergebnisse in Tabelle 7 zusammengestellt sind. Auch diese zunächst merkwürdig erscheinenden Ergebnisse lassen sich ohne irgendwelche Einführung

Tabelle 7.

cm ³ CHCl_3	12.0	8.0	0.4
cm ³ CCl_4	—	4.0	11.6
Molproz. CHCl_3	100	70	4
Molproz. CCl_4	—	30	96

Gesamtsäureausbeute in 10^{-6} Mol:

B	60 Kilovolt, 2 Milliamp.			
	Fe-Antikathode, 2 Stunden	20.0	17.2	—
C	100 Kilovolt, 2 Milliamp.			
	W-Antikathode, 2 Stunden	16.4	—	12.4

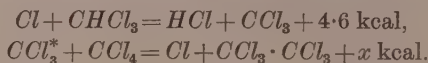
Unterchlorige Säure in 10^{-6} Mol:

B		3.0	4.0	—
C		0.0	—	0.0

Bei der Probe *B* handelt es sich um eine Mischung, der durch nicht ganz ausreichende Vorbehandlung mit Natrium der grösste Teil des gelösten Wassers und Sauerstoff entzogen worden war. In der Versuchsreihe *C* wurden nur wasser- und sauerstofffreie Flüssigkeiten verwandt.

neuer Annahmen durch einen Kettenmechanismus erklären. Das Auffallende an den Zahlen der Tabelle 7 ist die Tatsache, dass, besonders wenn man die Ergebnisse an der Probe C betrachtet, keine Abhängigkeit zwischen der Säureausbeute und dem Wasserstoffgehalt der Systeme besteht, dass vielmehr die Chlorwasserstoffmenge nur wenig zurückgeht, während die Chloroform- und damit die Wasserstoffkonzentration stark vermindert wird.

Die Kettenreaktionen, die man in diesem Falle anzunehmen hat, ergeben sich ohne weiteres aus den bisher aufgestellten Gleichungen:



Das Ende der Kette ist wieder dadurch gegeben, dass der Körper CCl_3 nicht mehr die zur Reaktion nötige Aktivierungsenergie besitzt.

Stellt man die in Frage kommenden Reaktionsgleichungen zusammen, so ergibt sich folgendes Schema:

1. Absorbierte Energie $J \rightarrow Cl$,
2. $Cl + CHCl_3 = HCl + CCl_3^*$,
3. $CCl_3^* + CCl_4 = Cl + CCl_3 \cdot CCl_3$,
4. $CCl_3^* \rightarrow CCl_3$.

Eine Vereinigung der doch nur in geringer Konzentration vorhandenen Chloratome zu Molekülen ist nicht angenommen, weil keine experimentellen Hinweise dafür vorliegen. Die Chloratome können also bei diesen Konzentrationen praktisch nur nach Gleichung (2) verschwinden. Die nun geltenden Geschwindigkeitsgleichungen lauten:

1. $\frac{d[HCl]}{dt} = k_2[Cl][CHCl_3]$,
2. $\frac{d[Cl]}{dt} = k_1 \cdot J + k_3[CCl_3^*][CCl_4] - k_2[Cl][CHCl_3] = 0$,
3. $k_1 \cdot J + k_3[CCl_3^*][CCl_4] = k_2[Cl][CHCl_3]$

und ebenso

$$4. \frac{d[CCl_3^*]}{dt} = k_2[Cl][CHCl_3] - k_3[CCl_3^*][CCl_4] - k_4[CCl_3^*] = 0$$

oder umgeformt

5. $k_2[Cl][CHCl_3] = k_3[CCl_3^*][CCl_4] + k_4[CCl_3^*]$,
6. $[CCl_3^*] = \frac{k_2[Cl][CHCl_3]}{k_3[CCl_4] + k_4}$.

Fasst man nun 3 und 6 zusammen, so ergibt sich:

$$7. [CCl_3^*] = \frac{k_1 \cdot J + k_3 [CCl_3^*] [CCl_4]}{k_3 [CCl_4] + k_4},$$

$$8. k_3 [CCl_3^*] [CCl_4] + k_4 [CCl_3^*] = k_1 \cdot J + k_3 [CCl_3^*] [CCl_4],$$

$$9. [CCl_3^*] = \frac{k_1}{k_4} \cdot J.$$

Fasst man 1 und 3

$$10. \frac{d[HCl]}{dt} = k_1 \cdot J + k_3 [CCl_3^*] [CCl_4]$$

und 9 und 10 zusammen

$$11. \frac{d[HCl]}{dt} = k_1 \cdot J + \frac{k_1 \cdot k_3}{k_4} \cdot J [CCl_4],$$

so folgt als Schlussformel

$$12. \frac{d[HCl]}{dt} = k_1 \cdot J \cdot \left(1 + \frac{k_3 [CCl_4]}{k_4} \right).$$

In dieser Formel, die die Bildung von Chlorwasserstoff angibt, kommt die Chloroformkonzentration und k_2 überhaupt nicht mehr vor, entsprechend der Annahme, dass bei den verwendeten Konzentrationen das Chlor praktisch nicht verschwinden wird, ehe es Gelegenheit zur Reaktion mit Chloroform hat. Die Chlorwasserstoffbildung muss also unter der Annahme einer Kettenreaktion nach obigem Schema weitgehend unabhängig von der Chloroform- und damit auch der Wasserstoffkonzentration der Lösungen sein, wie ja die Versuche ergeben hatten. Die Kettenlänge wird durch das Verhältnis von Reaktion 3 zu Reaktion 4 bestimmt, was auch in der Gleichung (12) zum Ausdruck kommt; das zweite Glied in der Klammer gibt die Zahl der Kettenglieder an. Die durch Primäreffekt sicher auch auftretende Abspaltung von Wasserstoffatomen kann deshalb vernachlässigt werden, weil alle mit Wasserstoff beginnenden Ketten schon bei der zweiten Folgereaktion zu einer der oben genannten Reaktionsgleichungen führen; sie würde deshalb in Formel (12) nur das erste Glied in der Klammer ändern.

Die Bedeutung des Wassers für die Röntgenreaktion liess sich mit den vorliegenden Versuchen nicht erklären. Es liegen Beobachtungen vor, die irgendeine komplizierte Zwischenreaktion vermuten lassen. Bestrahlt man nämlich nicht völlig wasserfreies Chloroform, so tritt je nach Wassergehalt und Bestrahlungsbedingungen nach

kürzerer oder längerer Zeit eine Trübung des Chloroforms ein. Diese Trübung wird durch kleine Teilchen hervorgerufen, die nach dem Aussehen unter dem Mikroskop offenbar Tröpfchen sind. Das Merkwürdige an dieser Erscheinung ist nun, dass im Verlauf einiger Zeit diese Tröpfchen sogar trotz Temperaturerniedrigung wieder verschwinden, dass aber durch neue Bestrahlung die Trübung wieder hervorgerufen werden kann. Gerade dieses Verschwinden und Wiederauftreten schliesst die sehr naheliegende Annahme aus, dass es sich um Auslösung von Übersättigungszuständen handelt, wie dies die α -Strahlen in der WILSONschen Nebelkammer bewirken. Die gleiche Erscheinung ist auch an anderen organischen Flüssigkeiten beobachtet worden, die sich nur sehr schlecht mit Wasser mischen.

Eine weitere hierher gehörige Beobachtung ist folgende: Bestrahlt man mit Wasser überschichtetes Chloroform, so bildet sich neben der Trübung nach einiger Zeit an der Grenzschicht der beiden Flüssigkeiten auf dem Chloroform eine dünne Haut eines unbekannten Körpers, die ebenso wie die Trübung nach einiger Zeit wieder verschwindet. Auch diese Erscheinung lässt sich wiederholt hervorrufen. Alle diese Beobachtungen führen zu dem Schluss, dass bei Anwesenheit von Wasser bei der Bestrahlung von Chloroform irgendwelche komplizierte Zwischenreaktionen vor sich gehen, die eine Erklärung des Wassereinflusses auf die Säureausbeute zunächst noch unmöglich machen.

Durch den Befund, dass alle Röntgenreaktionen in den hier untersuchten Systemen Kettenreaktionen sind, wird die chemische Wirksamkeit der Röntgenstrahlen in Analogie zu denjenigen chemischen Wirkungen des sichtbaren Lichts gesetzt, die unter Überschreitung des EINSTEINSchen Äquivalentgesetzes verlaufen. Dem primären Akt der Absorption des sichtbaren Lichts entspricht hier die Einwirkung eines Sekundärelektrons auf ein einzelnes Molekül, und der Kettenmechanismus führt dann dazu, dass mehr als die unmittelbar von den Einwirkungen der Sekundärelektronen getroffenen Moleküle umgesetzt werden. Auch der von GLOCKER und RISSE untersuchte Fall der Zersetzung und Bildung von Wasserstoffsuperoxyd durch Röntgenstrahlen dürfte als Kettenreaktion verlaufen.

Dass diese beiden näher untersuchten Fälle und wahrscheinlich auch viele andere chemischen Wirkungen der Röntgenstrahlen so zustande kommen, ist wohl kein Zufall. Die ziemlich seltenen Primärakte der Absorption von Röntgenstrahlen — zu einer absolut geringen

Strahlungsdichte kommt noch eine verhältnismässig wenig zahlreiche Unterteilung in Einzelquanten — werden nur zu kleinen, kaum übersehbaren chemischen Umsetzungen führen, und nur wenn durch einen besonderen Reaktionsmechanismus automatisch eine Vervielfältigung des Umsatzes eintritt, erhält man leicht beobachtbare Effekte. Bei der wichtigsten chemischen Wirkung der Röntgenstrahlen, der auf die photographische Platte, führt der Entwicklungsprozess diese Vervielfältigung des Umsatzes in besonders starker Weise herbei.

Anhang.

4. Die Monochromatisierung der Röntgenstrahlen.

Zur Monochromatisierung der aus der Röntgenröhre mit Wolframantikathode austretenden Strahlung war nur eine Filterungsmethode anwendbar, da eine möglichst grosse Fläche mit möglichst grosser Intensität bestrahlt werden sollte. Es handelte sich also darum, von der Emission der Röhre alles bis auf einen kleinen Spektralbereich um die intensivste Linie (Wolfram- K_{α_1} , $\lambda = 0.209 \text{ \AA}$) herum auszulöschen. Zu diesem Zweck wurde das Filter in folgender Weise zusammengestellt.

Um von zwei nicht allzu weit auseinanderliegenden Wellen die kürzere zu absorbieren, gibt es nur eine Möglichkeit, nämlich die Verwendung eines Stoffes, dessen Absorptionskante gerade zwischen den beiden gegebenen Wellenlängen liegt. Eine derartige Substanz ist für das K -Spektrum des Wolframs ($K_{\alpha_1} = 0.209 \text{ \AA}$ und $K_{\beta_1} = 0.184 \text{ \AA}$) Hafnium, dessen Absorptionskante bei 0.190 \AA liegt. Es wurde also ein Hafniumfilter aus einem Präparat angefertigt, das 51.1 % Hafniumoxyd und 48.9 % Zirkonoxyd enthielt; die Dichte war 7.7. Das Filter, das eine Fläche von 29.2 cm^2 hatte, enthielt 6.86 g dieses Präparats, es entsprach also einer Hafniumschicht von 0.08 mm . Die Brauchbarkeit des Filters, d. h. die ausreichende Homogenisierung wurde dadurch geprüft, dass an einem Material mit bekanntem Schwächungskoeffizienten, im vorliegenden Falle Kupferblech, für verschiedene Schichtdicken der Schwächungskoeffizient unter Zugrundelegung des Absorptionsgesetzes

$$E = E_0 \cdot e^{-\mu D}$$

bestimmt wurde. In dieser Gleichung ist E_0 die Intensität der auf die Schicht von der Dicke D auftreffenden und E die Intensität der hindurchtretenden Strahlung. Der Ionisationsstrom in der Ionisationskammer, der der jeweils auftreffenden Strahlungsintensität pro-

portional ist, wird durch die Abfallszeit t des Elektrometerfadens gemessen.

Es war ferner noch zu berücksichtigen, dass die immer mitangeregte Strahlung des Zirkons (K_{α_1} ; $\lambda = 0.788 \text{ \AA}$) und des Kupfers (K_{α_1} ; $\lambda = 1.537 \text{ \AA}$) ausgefiltert werden musste. Zu diesem Zweck wurde hinter das Kupfer (von der Röhre aus gesehen) noch ein Aluminiumblech von 2 mm Stärke gelegt, das diese weiche Strahlung so sehr schwächte, dass man praktisch von einer Auslöschung sprechen konnte. Die durch die K -Strahlung des Wolframs ebenfalls angeregte K -Strahlung des Hafniums war für die Filterung ohne Belang, da ihre Hauptlinie, nämlich K_{α_1} , mit einer Wellenlänge von 0.222 \AA noch so dicht bei der des Wolframs liegt, dass man eine Mischung derselben praktisch noch als eine homogene Strahlung ansehen darf. Das Filter bestand also jetzt aus 0.08 mm Hafnium, Kupfer in wechselnder Dicke und 2 mm Aluminium. In dieser Zusammenstellung erwies es sich bei einer Dicke der Kupferschicht von 0.5 mm an als ausreichend zur Homogenisierung der bei 100 Kilovolt von der Röhre emittierten Strahlung, indem für Kupfer ein konstanter Massenabsorptionskoeffizient von 1.78 gefunden wurde, wofern die durchstrahlte Kupferschicht dicker als 0.4 mm war.

Wichtig zur Erhaltung einer guten Homogenisierung ist auch die Konstanz der Spannung, mit der die Röhre betrieben wird.

Aus dem Vergleich des gemessenen Massenabsorptionskoeffizienten für Kupfer mit den in der Literatur angegebenen Werten kann nun auch die effektive Wellenlänge bestimmt werden; das ist die Wellenlänge, die dieselben Eigenschaften hat, wie die Strahlung, die durch das Filter hindurchtritt. Im vorliegenden Falle hatte sich für $\frac{\mu}{\rho}$ von Kupfer ein Mittelwert von 1.78 ergeben. Diesem Schwächungskoeffizienten entspricht nach den Zahlen im LANDOLT-BÖRNSTEIN eine Wellenlänge von 0.212 \AA , und diesen Wert hätte man als effektive Wellenlänge der für die vorliegenden Versuche benutzten Strahlung anzusehen.

Mit dem oben beschriebenen Filter wurde auch der Absorptionskoeffizient von Chloroform bestimmt. Dies wurde in folgender Weise ausgeführt: Senkrecht über dem Brennfleck der Röhre befand sich in der 34.8 cm entfernten Wand des Bleikastens ein Loch von 27 mm Durchmesser. Auf dieses Loch wurde das Filter gelegt, und auf dem Filter stand ein Glaszylinder mit Korkboden von 38.7 mm Durch-

messer. In den Zylinder wurden wechselnde Mengen von Chloroform hineinpipettiert und die Intensität der jeweils durchtretenden Strahlung gemessen. Die gefundenen Werte sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8.

Chloroformschicht in Zentimeter	Ionometerabfall in Sekunden	μ	$\frac{\mu}{\varrho}$
0.000	25.2	0.813	0.525
0.425	35.0	0.648	0.432
0.850	46.3	0.603	0.402
1.275	60.2	0.625	0.417
1.700	78.5	0.657	0.438
2.125	103.8		

Der so gefundene Wert von $\frac{\mu}{\varrho}$ stimmt, wie schon erwähnt, auch ausreichend gut mit dem nach der Formel

$$\frac{\mu}{\varrho} = 7.82 \cdot 10^{-3} \cdot z^{2.92} \cdot \lambda^{2.92} + \frac{\sigma}{\varrho} = 0.458$$

berechneten überein. Dass der gefundene Wert etwas kleiner ist als der berechnete, hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass ein gewisser Teil der vom Chloroform ausgehenden Streustrahlung unvermeidlicherweise die Ionisationskammer trifft und infolgedessen dort mitbestimmt wird. Diesem Fehler ist nicht Rechnung getragen worden. Ausserdem befindet man sich im vorliegenden Falle gerade an der Grenze des Gültigkeitsbereichs der angegebenen Formel, so dass sich auch daraus schon kleine Unstimmigkeiten erklären.

Zusammenfassung.

1. Aus völlig trockenem und sauerstofffreiem Chloroform wird unter dem Einfluss von Röntgenstrahlen Chlorwasserstoff gebildet. Die gebildete Menge ist der eingestrahnten Röntgenenergie proportional.

2. Zur Bildung eines Mols Chlorwasserstoff aus völlig reinem Chloroform ist es erforderlich, dass von der Energie der Röntgenstrahlen 21 kcal auf sekundäre Elektronen übertragen werden.

3. Die Bildung von Chlorwasserstoff aus dem Chloroform erfolgt durch eine Kettenreaktion. Auch aus Gemischen von chloresubstituierten Kohlenwasserstoffen mit reinen Kohlenwasserstoffen wird durch Kettenreaktionen bei der Bestrahlung Chlorwasserstoff gebildet. Für die einzelnen Reaktionen werden mögliche Schemata des Kettenmechanismus angegeben.

4. Die Anwesenheit von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit schaffen teilweise nicht übersehbare Komplikationen, die aber alle zur Vermehrung der Säureausbeute führen. Neben Chlorwasserstoff tritt dann auch unterchlorige Säure oder Chlormonoxyd auf.

Herrn Prof. Dr. GLOCKER, Stuttgart, danken wir für sehr wertvolle Ratschläge bei den Ausrechnungen.

Fräulein Dr. KORNFELD, Berlin, danken wir für ihre Beratung bei den reaktionskinetischen Überlegungen.

Herrn Prof. Dr. v. HEVESY, Freiburg, danken wir für die Überlassung des Hafniumpräparats.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Unterstützung der Arbeit mit Geldmitteln.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Die Chemiluminescenz der Antimonhalogenide.

Von

S. S. Bhatnagar und Krishna Gopal Mathur.

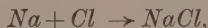
(Mit 7 Figuren im Text.)

Eingegangen am 12. 6. 30.)

Es wird die Chemiluminescenz von Antimon-Chlordampfgemischen ohne und mit Zusatz von Anthracen, Quecksilber, Benzol bzw. einiger phosphoreszierender Sulfide spektrographisch untersucht und diskutiert.

Einleitung.

Zur Aufhellung der Kinetik verschiedener lichtemittierender Reaktionen ist neuerdings ein Studium der Energieverteilung im Spektrum der Chemiluminescenz und der sensibilisierten Fluorescenz durch derartige Reaktionen notwendig geworden. HABER und ZISCH¹⁾ waren die ersten, die nach diesem Gesichtspunkte Beobachtungen durchführten. Sie zeigten, dass bei dem Zusammenbringen von Alkalidämpfen mit Halogenen bei niedrigen Drucken Reaktionen eintreten, die von der Emission der Resonanzlinien jener Metalle begleitet sind. So wurden bei der Verbindung von Natrium mit Chlor die *D*-Linien beobachtet. In Fortsetzung dieser Untersuchungen haben KALLMANN und FRANZ²⁾ ferner gezeigt, dass die Resonanzlinie des Quecksilbers auch dann emittiert wird, wenn eine Mischung von Natrium- und Quecksilberdampf mit Chlor reagiert. Durch eine Betrachtung der zur Anregung der Quecksilberresonanzlinie erforderlichen Energie wurden sie zu der Ansicht geführt, dass die Bildung des Natriumchlorids wahrscheinlich in zwei Schritten vor sich geht:



wobei der zweite Schritt die zur Anregung der Linie notwendige Energie liefert.

Ein bedeutender Fortschritt in der Kenntnis der Kinetik der Chemiluminescenz ist kürzlich durch die ausgezeichneten Untersuchungen von POLANYI³⁾ und seinen Mitarbeitern erzielt worden. Auf Grund einer Verknüpfung der Reaktionsgeschwindigkeit mit den

¹⁾ HABER und ZISCH, Z. Physik **9**, 302. 1922. ²⁾ KALLMANN und FRANZ, Naturw. **13**, 441. 1925. ³⁾ POLANYI u. a., Z. physikal. Ch. (B) **1**, 1. 1928 u. ff.

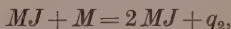
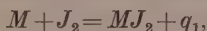
Lumineszenzerscheinungen haben sie den Mechanismus für eine Reihe von Reaktionen zwischen Alkalimetallen und Halogenen sowie Halogenverbindungen geklärt. Sie haben beobachtet, dass ausser durch Reaktionen zwischen den Alkalien und den Halogenen auch durch Mischungen von Natriumdampf mit verschiedenen anorganischen Halogenverbindungen Chemilumineszenz (*D*-Linienemission) erzeugt wird. Bemerkenswert sind ferner die kinetischen Untersuchungen von POLANYI und BEUTLER¹⁾ im Falle der Reaktion zwischen Natrium und Jod. Bei der Einleitung dieser beiden Elemente in ein langes Rohr unter niedrigen Drucken wurden zwei verschiedene Zonen beobachtet. Da sich die Längen dieser Reaktionszonen der dritten Wurzel aus der Reaktionsgeschwindigkeit proportional erwiesen, so konnten die Autoren zeigen, dass in der einen Zone von etwa 2 cm Länge die Reaktion



vor sich geht, und zwar ohne jede Lichtemission, während in der anderen Zone von etwa 10 cm Länge die folgende lichtemittierende Reaktion statthat:



Ein von diesem verschiedener Mechanismus für die obige Reaktion ist von LJALIKOV und TERENIN²⁾ angegeben worden, als Resultat ihrer spektroskopischen Beobachtungen bei der Reaktion zwischen verschiedenen Alkalimetallen und Jod. Auf Grund einer Betrachtung der Reaktionswärmen der möglichen Zwischenprozesse haben sie den Mechanismus der Vereinigung der beiden Elemente wie folgt angegeben:



wobei q_1 , q_2 die beiden Reaktionswärmen sind.

Die Bedeutung der Chemilumineszenzspektren für das Studium solcher Reaktionen hinsichtlich des Mechanismus ihrer Zwischenprozesse geht aus den obigen Beobachtungen klar hervor. Jedoch ist bisher nur eine beschränkte Zahl von Reaktionen unter diesem Gesichtspunkt untersucht worden. In der vorliegenden Arbeit haben die Verfasser nun die Chemilumineszenz studiert, die bei der Reaktion zwischen Antimon und Chlor auftritt; es wurde das Spektrum aufgenommen. Ferner wurden die Fluoreszenzspektren von An-

¹⁾ POLANYI und BEUTLER, Naturw. 13, 717. 1925.
TERENIN, Z. Physik 40, 107. 1926.

²⁾ LJALIKOV und

thracen, Quecksilber und phosphoreszierenden Sulfiden bei der Einführung dieser Stoffe in die Reaktionszone angeregt. Auf Grund einer Betrachtung der zur Anregung dieser Fluoreszenzspektren notwendigen Energien wurde der Versuch unternommen, den für die Emission der Chemiluminescenz verantwortlich zu machenden wahren Prozess aufzufinden. Die Ergebnisse dürften insofern von grösserem Interesse sein, als sie die enge Verwandtschaft zwischen Chemiluminescenz, Fluorescenz und Phosphorescenz zeigen.

Experimentelles.

Antimon verbrennt in Chlor bei Atmosphärendruck unter Emission schwacher rötlicher Funken und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Mittels des Quarzspektrographen von Adam Hilger wurden einige Spektren aufgenommen. Die Verbrennungen wurden

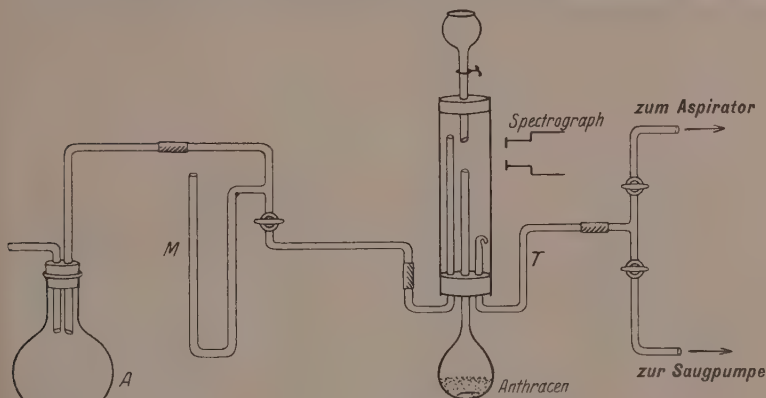


Fig. 1.

in der Weise durchgeführt, dass Antimon in ein kleines Quarzrohr tropfte, durch das ein stetiger Chlorstrom unter Atmosphärendruck geleitet wurde. Zum Eintropfen des reinen Antimonpulvers fand ein kleiner Tropftrichter Verwendung, dessen Mündung so angebracht war, dass unmittelbar vor dem Spalt des Spektrographen eine Säule brennenden Antimons entstand (siehe Fig. 1).

Das Chlor wurde durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf reines Kaliumpermanganat von Merck hergestellt und über Calciumchlorid teilweise getrocknet, da sich das etwas feuchte Chlor als geeigneter erwies.

Nach jeder Verbrennung war das Rohr mit den Dämpfen der Chloride und Oxychloride des Antimons erfüllt, die manchmal einen dicken weissen Niederschlag an den Rohrwänden hervorriefen. Es war daher notwendig, die Apparatur nach jeweils zwei oder drei Verbrennungen zu reinigen und zu trocknen. Um ein gutes Spektrum zu erhalten, war eine Belichtung mit mehr als 2500 Verbrennungen erforderlich. Derartig lange Belichtungen liessen sich aber infolge der erwähnten Reinigung und Trocknung nach wenigen Verbrennungen nur im Laufe mehrerer Tage durchführen.

Der Überschuss an Chlor und Antimonchloriddämpfen wurde schliesslich in einen Aspirator übergeführt, wo die Dämpfe über Wasser gesammelt wurden. Durch die Kontrolle der Strömungsgeschwindigkeit des Wassers im Aspirator konnte in der gesamten Apparatur ein einheitlicher Chlordruck erhalten werden. Da Chlor bei Anwesenheit von Feuchtigkeit leicht im Lichte oxydiert wird, so wurden die Untersuchungen sämtlich in einem absolut dunklen Raume durchgeführt. Nach jeweils zwei oder drei Verbrennungen wurde frisches Chlor erzeugt.

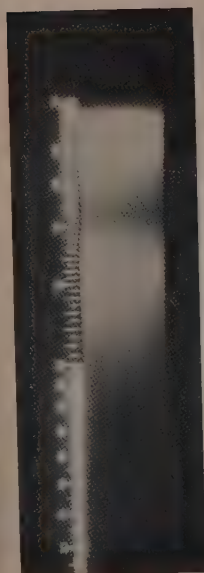
Das Spektrum des während der Antimonverbrennung emittierten Lichts besteht aus zwei kontinuierlichen Banden (siehe Aufnahme I), von denen sich die eine von $\lambda = 6250 \text{ \AA}$ bis $\lambda = 5200 \text{ \AA}$ erstreckt und ihr Maximum nahe bei 5950 \AA hat, während die andere von $\lambda = 4950 \text{ \AA}$ bis $\lambda = 3930 \text{ \AA}$ reicht und ihre maximale Intensität ungefähr bei 4650 \AA aufweist. Das Spektrum ist in seinem roten Teile ausserordentlich reich und setzt sich intensiv bis an die Grenze der Rotempfindlichkeit des Spektrographen fort.

Zwischen $\lambda = 4950$ und 5200 \AA ist keine Emission vorhanden. Der Abstand zwischen der Reaktionszone und der Wand des Quarzrohrs betrug höchstens 3 mm. Trotzdem wurde das Absorptionsspektrum einer Mischung von Chlor und Antimonchloriddämpfen getrennt untersucht, und zwar für dieselbe Dicke; jedoch zeigte diese Mischung zwischen $\lambda = 4950$ und 5200 \AA keinerlei Absorption. Eine schwache Absorption war nur bei etwa $\lambda = 4850 \text{ \AA}$ bemerkbar; da diese Stelle aber in den Bereich der maximalen Intensität einer der Emissionsbanden fällt, so ist klar, dass durch jene Dämpfe keine merkliche Absorption im Emissionsspektrum verursacht wurde.

Auch bei sehr langer Belichtung mit über 8000 Verbrennungen konnte keine Anregung irgendeiner Antimonlinie beobachtet werden.



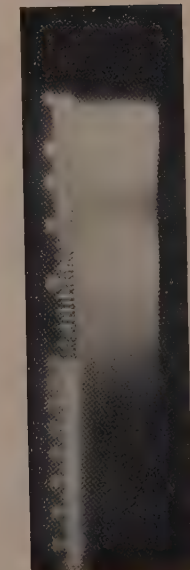
Aufnahme II.



Aufnahme I.



Aufnahme III.



Aufnahme IV (teilweise).



Aufnahme IV (besonderer Teil).
 2536

Das Ionisierungspotential des Antimons beträgt ungefähr 8 Volt¹⁾; dies würde also einer Energie von wenigstens 184 000 Calorien für die Ionisierung des Antimons entsprechen. Die Bildungswärme des Antimonpentachlorids beträgt nur 104 800 Calorien. Daher ist die Ionisierung des Antimonatoms oder die Anregung irgendeiner der Funkenlinien des Antimons unter den Bedingungen des Experiments nicht wahrscheinlich.

Die Bogenlinien des Antimons sind im allgemeinen stark in den entfernten ultravioletten Gebieten des Spektrums, aber einige der stärksten Linien (bei $\lambda = 2827, 2769, 2590$ und 3637 \AA) besitzen Energiequanten von weniger als 105 000 cal. Jedoch erschien keine dieser Linien im Spektrum der Antimonverbrennung.

Bei Atmosphärendruck zeigt Chlor eine starke Fluorescenz im grünen Teil des Spektrums. Es waren daher in diesem Gebiet Fluorescenzbanden zu erwarten. Da aber Chlor die Eigenschaft besitzt, über das ganze kontinuierliche Absorptionsspektrum Resonanzfluorescenz zu geben, so wird jede derartige Strahlung wahrscheinlich durch die benachbarten Moleküle absorbiert. Fluorescenzbanden des Chlors lassen sich dagegen bei kleineren Drucken leicht anregen; da aber die Luminescenz der Antimonverbrennung in Chlor bei Drucken von weniger als 30 cm Hg erlischt, so konnte die Anregung jener Fluorescenzbanden bei den kleinen Drucken nicht untersucht werden.

Die Fluorescenz von Anthracen und Quecksilber liess sich durch die Einführung der Dämpfe dieser Stoffe in die Reaktionszone leicht erregen. In ähnlicher Weise wurden die Calcium- und Zinkphosphore in Mischung mit dem Antimonpulver zur Luminescenz erregt. Eine Ausnahme bildete Benzoldampf, der seine Fluorescenzstrahlung bekanntlich nur bei sehr kleinen Drucken emittiert.

Anthracen: Die Anthracendämpfe wurden durch Erhitzung von reinem sublimiertem Anthracen in einem kleinen Kölbchen mit einem langen Ableitungsrohr erzeugt. Das offene Ende dieses Rohres befand sich ungefähr 2 cm unter dem Ende des Tropftrichters. Ein kleiner Glaswollepfropfen in der Mündung des genannten Ableitungsrohres verhinderte, dass das Antimon in das Gefäss mit dem geschmolzenen Anthracen fallen konnte.

Das Chlor wurde unter einem so klein wie möglich gehaltenen Druck hindurchgeleitet; aber infolge der Neigung der Reaktion, bei

¹⁾ FOOTE und MOHLER, *The Origin of Spectra*, 1922, p. 66.

niedrigeren Drucken nicht mehr zu luminescieren, konnten die Verbrennungen nur bei Drucken zwischen 40 und 76 cm *Hg* durchgeführt werden. Das Chlor wurde vorher in einem Kolben *A* unter Atmosphärendruck gesammelt und dann mittels eines Glashahns in das Quarzrohr geleitet. Mit jenem Kolben war ein Quecksilbermanometer verbunden, um den Chlordruck im Quarzrohr messen zu können. Das Anregungsrohr *T* war über ein T-Stück mit zwei Glashähnen verbunden, von denen der eine die Dämpfe in den Aspirator leitete und der andere zu einer Saugpumpe führte, um das Quarzrohr nach der Reaktion evakuieren zu können. Nach jeder Verbrennung wurde der Hahn, der den Kolben *A* mit dem Quarzrohr verband, geschlossen und die Reaktionsprodukte in den Aspirator übergeführt. Das Quarzrohr wurde dann evakuiert, wieder mit dem Kolben verbunden usw. Die Chlordrucke wurden vor jeder Verbrennung abgelesen. Die Zahl der in den verschiedenen Druckgebieten ausgeführten Verbrennungen sind aus der folgenden Tabelle zu entnehmen:

Gasdruck				Anzahl
zwischen 75 und 70 cm <i>Hg</i>				der Verbrennungen
	75	und	70 cm <i>Hg</i>	620
..	70	..	60	1729
..	60	..	50	825
..	50	..	45	800
..	45	..	40	300
				insgesamt 4174

Bei Anwesenheit von Anthracen nahm die Lichtintensität bei den kleineren Drucken beträchtlich ab. Nach einer Belichtung mit ungefähr 4000 Verbrennungen wurde das von der Aufnahme II gezeigte Spektrum erhalten. Es ist viel schwächer als das durch die Verbrennung des reinen Antimons in Chlor erzielte Spektrum. Dagegen ist keine Änderung in der Natur des Spektrums zu bemerken; es treten nur vier neue Banden bei $\lambda = 3900, 4160, 4230$ und 4300 \AA auf.

ELSTON¹⁾ hat das vollständige Fluoreszenzspektrum des Anthracendampfes durch Anregung mit Sonnenlicht bei einem Druck von 76 cm *Hg* aufgenommen und gezeigt, dass es aus einer kontinuierlichen Strahlung besteht, die sich von $\lambda = 3650 \text{ \AA}$ bis $\lambda = 4700 \text{ \AA}$ erstreckt und Banden aufweist, deren Maxima bei $\lambda = 3900, 4150$ und 4320 \AA liegen.

¹⁾ ELSTON, J. Astrophys. 25, 155. 1907.

Die bei der Reaktion freiwerdende Energie ist grösser als für die Anregung der Fluoreszenzbanden des Anthracens erforderlich. Die Bildungswärme des Antimontrichlorids beträgt 91400 cal.; das Trichlorid besitzt von den drei Antimonchloriden die kleinste Bildungswärme; aber selbst diese Energie ist noch grösser als die Energiequanten der angeregten Banden. Chlor bildet bei der Reaktion mit Anthracen auch Chloro- und Dichloroanthracen. Beide Reaktionen sind exotherm, aber die Reaktionswärmen sind unzureichend, um die Fluoreszenz des Anthracendampfes zu erregen.

Die vier Banden der Aufnahme II, die unter der Wirkung der chemischen Reaktion gewonnen wurden, zeigen eine auffallende Ähnlichkeit mit den TESLA-Banden des Anthracens in demselben Gebiet. Bei den Drucken, unter denen die Antimonverbrennungen ausgeführt wurden, zeigt Anthracen in TESLA-Entladungen kein Leuchten. Aber das TESLA-Spektrum besteht bei niedrigen Drucken aus verschiedenen Banden im Ultraviolett, ausser den vier erwähnten Banden, die in beiden Spektren an fast denselben Stellen liegen. Es ist von Interesse zu bemerken, dass eine derartige Ähnlichkeit zwischen den TESLA- und Fluoreszenzbanden des Anthracens auch von McVICKER, MARSH und STEWART¹⁾ beobachtet worden ist.

Phosphoreszierende Sulfide. Als kleine Mengen von reinem Calcium- und Zinksulfid mit dem Antimonpulver gemischt und in das Chlor getropft wurden, zeigte sich nur ein reines Spektrum, ähnlich demjenigen der Aufnahme I, ohne jede Phosphoreszenzbanden der Sulfide. Das Chlor wurde unter Atmosphärendruck in das Rohr eingeleitet. Die Verdünnung des Antimons durch die Sulfide verursachte eine merkliche Abnahme der Strahlungsintensität; aber Phosphoreszenz wurde selbst bei langen Belichtungen mit über 5000 Verbrennungen nicht erzielt. Es ist bekannt²⁾, dass reine Proben von CaS , ZnS und $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, deren Reinheitsgrad so gross ist, dass sie nicht durch eine Eisenbogenlampe angeregt werden, stark leuchten bei der Verbrennung mit Wasserstoff oder in anderen Flammen. Es war daher zu erwarten, dass ihre Lumineszenz in ähnlicher Weise durch Einführung in brennendes Antimon angeregt werden würde. Bei der Vermischung eines Calciumsulfid-Phosphors mit Antimon entstand jedoch eine starke Bande (siehe Aufnahme III),

¹⁾ McVICKER, MARSH und STEWART, J. chem. Soc. London **127**, 999. 1925.

²⁾ Bull. Nat. Res. Council, **5**, 47. 1923.

die sich von $\lambda = 4650 \text{ \AA}$ bis $\lambda = 4200 \text{ \AA}$ erstreckt und deren Maximum im Blau liegt.

Benzol. Reine Benzoldämpfe zeigen verschiedene Fluoreszenzbanden, die sich vom Violett bis $\lambda = 2120 \text{ \AA}$ im Ultraviolett erstrecken. Nachdem das für die Antimonverbrennungen benötigte Chlor mit den Benzoldämpfen gesättigt worden war, nahm die Strahlungsintensität merklich ab, während die Luminescenz im roten Teil des Spektrums stärker wurde. Es entstanden keine Fluoreszenzbanden des Benzols, wahrscheinlich deshalb, weil Benzoldämpfe ihre Fluorescenz nur bei sehr kleinen Drucken emittieren, die bei diesen Experimenten nicht verwendet werden konnten.

Quecksilber. Aus einem kleinen Rohr, ähnlich dem für die Anthracendämpfe verwendeten, wurden Quecksilberdämpfe in das Quarzrohr destilliert. Die Apparatur war im wesentlichen dieselbe wie vorher, mit dem Unterschiede, dass kein Manometer verwendet und das Chlor direkt unter Atmosphärendruck in das Quarzrohr geleitet wurde. Es wurde eine Belichtung mit insgesamt 8565 Verbrennungen durchgeführt, von denen 1200 in Anwesenheit von flüssigem Quecksilber erfolgten; dieses trat in einem kleinen Strahl in das Quarzrohr ein, und zwar so, dass das Antimonpulver in den Quecksilberstrom tropfte. Die Quecksilberdämpfe wurden bei etwa 230°C durchgeleitet. Um den Korken vor der Hitze dieser Dämpfe zu schützen, wurde das Ableitungsrohr durch einen anderen Glasmantel geführt, der an dem inneren Ende zugeschmolzen war (siehe Fig. 2). Der äussere Mantel wurde durch den Korken geführt und der Raum zwischen diesem und dem Ableitungsrohr mit Asbestwatte gefüllt. Durch eine lange Belichtung mit etwa 9000 Verbrennungen entstand die Quecksilberresonanzlinie (siehe Aufnahme IV) zusammen mit dem kontinuierlichen Spektrum der Antimonverbrennung in Chlor. Die Quecksilberlinie war ausserordentlich schwach. Auf der photographischen Platte war sie deutlich zu erkennen; aber obwohl sie für die Reproduktionszwecke auf ein besonders empfindliches Papier kopiert wurde, ist sie in der Reproduktion nicht zu erkennen.

Das vollständige Fluoreszenzspektrum des Quecksilbers¹⁾ besteht aus folgenden Teilen:

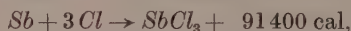


Fig. 2.

¹⁾ BALY, Spektroskopie II, S. 248.

1. einer symmetrischen, strukturlosen Bande, die sich vom Rot bis 3700 Å erstreckt und deren Maximum bei 4850 Å liegt;
2. einer breiten, aber schwachen Bande mit dem Maximum bei 3300 Å; die beiden Banden laufen bei sehr langen Belichtungen zusammen;
3. einer sehr starken Linie bei 2536 Å.

Die Quecksilberlinie 2536 ist zugleich die Resonanzlinie des Quecksilbers. Das zu ihrer Anregung erforderliche Energiequant beträgt 112000 cal, während die Bildungswärmen der drei bekannten Antimonchloride folgende Werte haben:



Wahrscheinlich verursacht der Zusammenstoß des Quecksilbermoleküls mit dem eben entstandenen und energiereichen $SbCl_5$ -Molekül die Anregung der Quecksilberfluoreszenz. Wenn angenommen wird, dass die Bildung des Antimonpentachlorids durch die direkte Vereinigung eines Antimonatoms mit fünf Chloratomen erfolgt, so wird jedes $SbCl_5$ -Molekül eine überschüssige Energie von 104800 cal mit sich führen. Das Auftreten der Quecksilberresonanzlinie bei 2536 Å weist somit darauf hin, dass die direkte Vereinigung $Sb + 5 Cl \rightarrow SbCl_5$ ohne Bildung irgendeines vorübergehend existierenden Chlorids für die Emission der Chemilumineszenz während der Reaktion verantwortlich zu machen ist. Die gemessene Bildungswärme des Pentachlorids ist ein wenig kleiner als die zur Anregung der Hg-Resonanzlinie erforderliche Energie. Es sind auch verschiedene andere Fälle bekannt, wo die Anregung der Quecksilberlinie bei chemischen Reaktionen beobachtet wurde, obgleich die Reaktionswärmen an sich nicht zur Anregung ausreichend waren. So hat BONHOEFFER¹⁾ beobachtet, dass die genannte Linie emittiert wird, wenn Wasserstoffatome sich bei Anwesenheit von Quecksilberdampf verbinden, obwohl die Reaktionswärme nicht mehr als 101000 cal beträgt. Er hat jedoch gezeigt, dass die Quecksilberlinie immer von der Emission gewisser Banden begleitet ist, von denen man weiss, dass sie zum Quecksilberhydrid gehören. Nach BONHOEFFER ist somit die Anregung der Quecksilberlinie wahrscheinlich kein einfacher Prozess, sondern sie erfolgt in mehreren Schritten, bei denen

¹⁾ BONHOEFFER, Z. physikal. Ch. 116, 394. 1925.

das notwendige Energiequant allmählich angesammelt wird. Ähnlich haben KALLMANN und FRANZ¹⁾ beobachtet, dass die Resonanzlinie des Quecksilbers durch die Reaktion $Na + Cl \rightarrow NaCl$ angeregt werden kann, obgleich die Reaktionswärme nur 109000 cal beträgt. Jedoch haben diese Autoren keine bestimmte Erklärung für diesen Sachverhalt gegeben.

Es ist interessant, noch andere treffende Beispiele für solche Reaktionen zu erwähnen, die von der Emission von höheren Frequenzen begleitet sind, als nach den gemessenen Reaktionswärmen entstehen dürften. Zwei solche wohlbekannte Fälle sind die Zersetzung des Ozons²⁾ und die Oxydation des Jodids der MILLONschen Base³⁾. Erstere ist von STUCHTEY untersucht worden. Die Reaktionswärme ist auf nur 34000 cal geschätzt worden, während die Zersetzung unter Emission von Licht des fernen Ultravioletts erfolgt. STUCHTEY hat geschlossen, dass irgendein unbekannter Schritt im Zersetzungsprozess die zur Anregung im Ultraviolett erforderliche Energie liefern müsse. Die Zersetzung der MILLONschen Base ist von der Emission einer violetten Luminescenz begleitet. Die Reaktion ist endotherm und infolgedessen von grossem Interesse. Hier ist von PETRIKALN wieder angenommen worden, dass irgendein Zwischenprozess bei der Reaktion die erforderliche Anregungsenergie liefert.

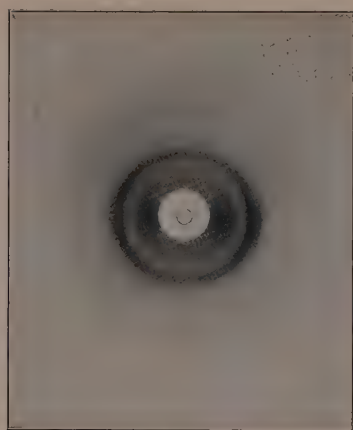
Bei der Durchsicht der obigen wohlbekannten Fälle wird es klar, dass bei denjenigen Reaktionen, an denen komplexe Moleküle teilnehmen, die einzelnen Schritte der Reaktion viel mehr Bedeutung für das Problem der Chemiluminescenz haben als die resultierende Energie des Gesamtprozesses. Die Anregung der Quecksilberlinie in unseren Versuchen weist ebenso auf die Möglichkeit derartiger Zwischenprozesse bei der Chemiluminescenz des Antimonchlorids hin. Es ist wohlbekannt, dass die Feuchtigkeit bei der Verbindung verschiedener Elemente mit den Halogenen eine Rolle spielt. Die Bildungswärme des Antimonoxyds beträgt 166000 cal. Ein derartiges katalytisches Verhalten des Wassers bei einer intermediären Bildung eines Oxyds kann also viel mehr Energie liefern als für die Anregung der Quecksilberlinie erforderlich ist, und die Möglichkeit eines solchen Mechanismus bei der Bildung von $SbCl_5$ wird durch die obigen Untersuchungen deutlich angezeigt.

¹⁾ KALLMANN und FRANZ, loc. cit. ²⁾ STUCHTEY, Z. wiss. Phot. **19**, 161. 1920. ³⁾ WEISSER, J. physical Chem. **21**, 37. 1921.

Zusammenfassung.

Es wurde die Chemiluminescenz von Antimon-Chlordampf-gemischen ohne und mit Zusatz von Anthracen bzw. Quecksilber, Benzol sowie einigen phosphoreszierenden Sulfiden untersucht. Mittels einer sehr grossen Anzahl von Belichtungen konnte das jeweilige Emissionsspektrum aufgenommen werden, abgesehen von den Fällen, wo die Dampfdrucke nicht klein genug waren. Durch eine vergleichsweise Betrachtung der bei den Reaktionen freiwerdenden und der zur Anregung der Fluoreszenzspektren erforderlichen Energiebeträge wurde versucht, den für die Chemiluminescenz verantwortlich zu machenden Prozess aufzufinden. Es zeigte sich, dass in den Fällen, wo die anderweitig gemessene Reaktionswärme unterhalb der erforderlichen Anregungsenergie bleibt, irgendwelche Zwischenprozesse die Energie liefern müssen, wie auch andere Autoren angenommen haben. So ist z. B. das Auftreten der Quecksilberresonanzlinie $\lambda = 2536 \text{ \AA}$ im Spektrum der Chemiluminescenz höchstwahrscheinlich auf das katalytische Verhalten des Wasserdampfes zurückzuführen (vorübergehende Bildung des Antimonoxyds).

Lahore (Indien), Chemisches Laboratorium der Punjab-Universität.



↑ B'_0 ↑ B_0

Fig. 1. Schreibpapier (11% Asche)
parallel zur Papierfläche durchstrahlt

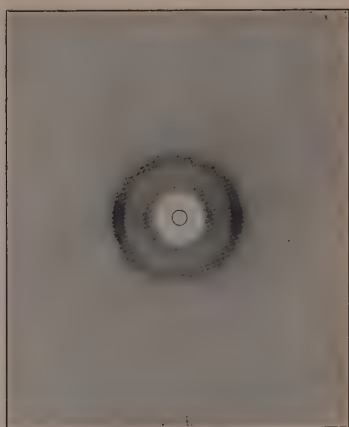


Fig. 2. Papier aus Hydratzellulose
parallel zur Papierfläche durchstrahlt

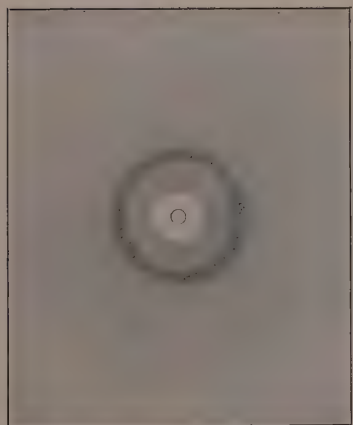


Fig. 3. Papier aus Hydratzellulose
(0.3% Asche) senkrecht zur Papierfläche
durchstrahlt

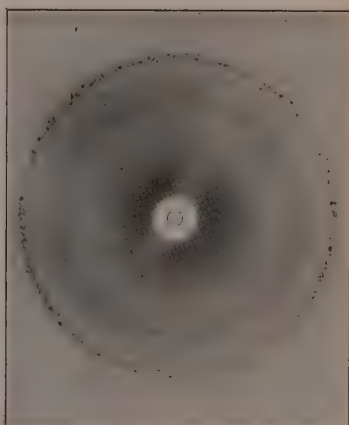


Fig. 4. Asche des Schreibpapiers der
Fig. 1

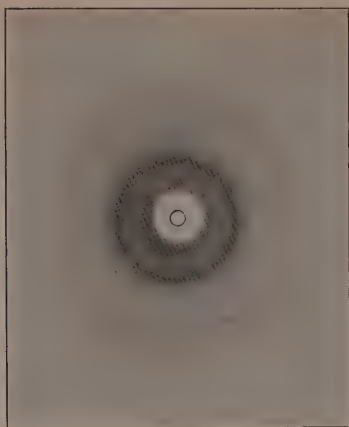


Fig. 5. Kaolinpulver, als Pasta auf Cellulosefilm ausgebreitet, senkrecht zur Filmfläche durchstrahlt

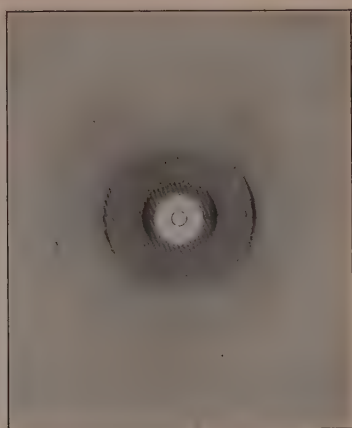


Fig. 6. Kaolinpulver, als Pasta auf Cellulosefilm ausgebreitet, parallel zur Filmfläche durchstrahlt

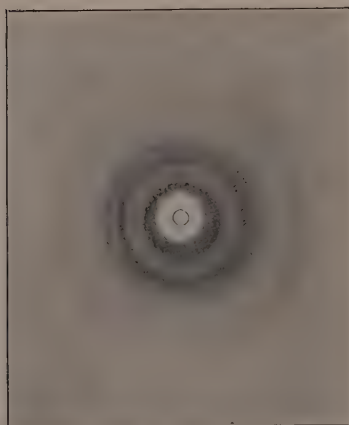


Fig. 7. Kaolinpulver ungeordnet

Die Kristallstrukturen der Verbindungen Zn_2TiO_4 , Zn_2SnO_4 , Ni_2SiO_4 und $NiTiO_3$.

Von

Nelson W. Taylor¹⁾.

(Eingegangen am 11. 6. 30.)

Die Verbindungen wurden aus den reinen oxydischen Komponenten durch Reaktionen in gepressten Pastillen bei Temperatur bei 850°C oder höher hergestellt. Es wurden mit Hilfe der Pulvermethode folgende Resultate erhalten: Zn_2TiO_4 und Zn_2SnO_4 , kubisch, Spinelltyp; Ni_2SiO_4 , rhombisch, Olivintyp; $NiTiO_3$, rhomboedrisch, Korund-Ilmenittyp. Die Gitterkonstanten, Dichten und Molekularvolumina werden angegeben. Gemische von CuO mit SiO_2 , TiO_2 und SnO_2 reagierten unter ähnlichen Bedingungen nicht. Es wurde keine Spur von $NiSiO_3$, Ni_2TiO_4 , $ZnTiO_3$ oder $ZnSnO_3$ gefunden. Die Wichtigkeit dieser Resultate in bezug auf das geochemische Verhalten der zweiwertigen Metalle Nickel, Kupfer und Zink wird besprochen.

Die Elemente Nickel, Kupfer und Zink mit den Atomnummern 28, 29 und 30 folgen im periodischen System aufeinander. Alle drei bilden zweiwertige Ionen, aber im Gegensatz zur Reihe Eisen, Kobalt, Nickel sind sie einander in anderer Beziehung nicht sehr ähnlich. Es ist kaum möglich, im ganzen periodischen System drei Ionen von derselben Wertigkeit zu finden, die sich in ihren chemischen Eigenschaften mehr unterscheiden. Die Unterschiede zeigen sich in verschiedener Weise: am deutlichsten in ihren kristallographischen Eigenschaften. Z. B. hat Nickeloxyd die reguläre $NaCl$ -Struktur, Kupferoxyd ist triklin und Zinkoxyd besitzt die Wurtzitstruktur. Ferner kristallisieren die Sulfate von Nickel und Zink mit 7 Molekülen Wasser, während Kupfersulfat nur 5 Moleküle Wasser aufnimmt. Es könnten noch viele solcher Beispiele gegeben werden. Andererseits zeigen die Messungen der Molekularvolumina von isomorphen Kristallen²⁾ keine grossen Unterschiede im Atomvolumen. Die Tabellen der Ionenradien von Prof. V. M. GOLDSCHMIDT geben für Ni und Zn die Werte 0.78 bzw. 0.83 \AA an. Es ist wahrscheinlich, dass man die kristallographischen Abänderungen als Folge anderer Ursachen ansehen muss. Selbstverständlich könnte man, wenn die Stabilitätsgrenze für zwei

¹⁾ Assistant Professor of Physical Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis U. S. A., Guggenheim Fellow in Geochemistry 1929 bis 1930. ²⁾ Man vgl. z. B. TURTONS Arbeiten über die Doppelsulfate und -selenate dieser Elemente.

bestimmte Kristalltypen zwischen den Radiuswerten 0.78 und 0.83 Å liegt, Morphotropie erwarten.

In der Absicht, noch mehr Kenntniss von dieser interessanten Gruppe von Ionen zu erhalten, stellte ich mir die Aufgabe, jene Verbindungen vom Typus A_2BO_4 herzustellen und zu studieren, in welchen A *Ni*, *Cu* oder *Zn* und B *Si*, *Ti* oder *Sn* ist. Von derartigen Verbindungen ist Zn_2SiO_4 die einzige, die bisher in reinem Zustande dargestellt und mit röntgenographischen Methoden studiert worden ist. Zn_2SiO_4 zeigt die rhomboedrische Phenakitstruktur¹⁾.

Zinkorthotitanat Zn_2TiO_4 .

Zuerst wurden Wasserbestimmungen an ZnO „pro analysi“ (Merck) und TiO_2 „Titansäurehydrat“ (de Haën) gemacht. Die nicht getrockneten Oxyde sind in den Verhältnissen $ZnO_2 \cdot TiO_2$ und $2ZnO \cdot TiO_2$ gemischt, sehr fein in einer Achatschale verrieben und in Pastillen gepresst worden. Die Pastillen hatten ungefähr 3 mm Durchmesser und 1 cm Länge und wogen ungefähr 0.6 g. Die Methode, solche Pastillen herzustellen, ist früher sehr häufig im Laboratorium von Prof. V. M. GOLDSCHMIDT in Oslo benutzt worden und z. B. von F. MACHATSCHKI beschrieben worden²⁾. Um eine Reaktion in festem Zustand zu erzielen, hat ein nichtgetrocknetes Pulvergemisch vor einem getrockneten den Vorteil, dass im ersteren Falle die Teilchengrösse gewöhnlich viel kleiner ist. Die Pastillen wurden für 24 Stunden bei 1050° C in einem kleinen Platinofen getempert. Kleine Mengen der gut gesinterten Produkte wurden fein verrieben und davon Pulveraufnahmen gemacht. Die Liniensysteme der beiden Filme waren identisch mit dem Film eines natürlichen Spinells von Ceylon, Al_2MgO_4 , abgesehen davon, dass das Pulver von der Zusammensetzung $ZnO \cdot TiO_2$ auch einige TiO_2 -Linien zeigte. Linien, die zu ZnO gehören, waren auf den beiden Filmen nicht vorhanden. Die Reaktion war mindestens zu 90 % vollkommen. Die Messungen und Berechnungen dieser Filme sind in Tabellen 1, 2 und 3 angegeben. Ausserdem wurde der Versuch gemacht, die Verbindung $ZnTiO_3$ herzustellen. Die gesinterte Pastille dieser Zusammensetzung wurde im Acetylen-Sauerstoffgebläse geschmolzen und eine Pulveraufnahme ge-

¹⁾ PABST, Röntgenuntersuchung über die Bildung von Zinksilicaten (Z. physikal. Ch. (A) **142**, 227. 1929. Vgl. auch W. L. BRAGG und W. H. ZACHARIASEN, Z. Krist. **72**, 518. 1930). ²⁾ MACHATSCHKI, Untersuchungen über das System $BeO-SiO_2$ (Z. physikal. Ch. **133**, 253. 1928).

macht. Der Film zeigte nur das Liniensystem der Tabelle 2. Messungen der Gitterkonstante des Zn_2TiO_4 mit $NaCl$ als Vergleichssubstanz wurden nach der von WYCKOFF¹⁾ vorgeschlagenen Methode gemacht. Diese Messergebnisse sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 1. Film 312. $ZnO + TiO_2$. 1050° C, 24 Stunden. Kamera-
durchmesser $D = 57.85$ mm. Cu -Strahlung. 30 Kilovolt. 14 Milliamp.
2 Stunden. $K_\alpha = 1.539 \text{ \AA}$, $K_\beta = 1.388 \text{ \AA}$. $s = 0.08$ cm. $\Theta' = \Theta - 0.25^\circ$.

Intensität beob.	$2d-s$ cm	$2\Theta'$ in Grad	$\sin^2 \Theta'$	$\sin^2 \Theta'$ α Linien	$\sin^2 \Theta'$ β Linien	Indices
ss	2.75	26.73	0.0545		8.0-00681	$\beta 210$
m	3.04	29.60	0.0653	8.0-00816		220
m	3.22	31.39	0.0732		11.0-00665	$\beta 311$
stst	3.58	34.95	0.0902	11.0-00820		311
s	3.74	36.54	0.0983	12.0-00819		222
st	4.36	42.68	0.1324	16.0-00827		400
s	4.83	47.34	0.1612		24.0-00672	$\beta 422$
m	5.14	50.41	0.1814		27.0-00672	$\beta 511, 333$
st	5.39	52.88	0.1983	24.0-00825		422
s	5.62	55.16	0.2143		32.0-00670	$\beta 440$
stst	5.75	56.45	0.2237	27.0-00828		511, 333
stst	6.31	62.00	0.2653	32.0-00829		440
s	6.60	64.87	0.2877		43.0-00669	$\beta 533$
s	7.14	70.22	0.3308	40.0-00827		622
st	7.43	73.09	0.3547	43.0-00825		533
m	7.94	78.14	0.3972		59.0-00673	$\beta 553, 731$
s	8.34	82.10	0.4313		64.0-00674	$\beta 800$
st	8.71	85.77	0.4631	56.0-00827		642
stst	9.01	88.74	0.4890	59.0-00829		553, 731
s	9.19	90.52	0.5045		75.0-00673	$\beta 555, 751$
st	9.49	93.50	0.5305	64.0-00829		800
stst	10.55	103.98	0.6209	75.0-00828		555, 751

$$\sin^2 \Theta'_{(\text{ber})} = 0.00827 (h^2 + k^2 + l^2) \dots (CuK_\alpha).$$

$$\sin^2 \Theta'_{(\text{ber})} = 0.00672 (h^2 + k^2 + l^2) \dots (CuK_\beta).$$

Tabelle 2. Film 313. $2ZnO \cdot TiO_2$. 1050° C, 24 Stunden. Kamera-
durchmesser $D = 57.85$ mm. Cu -Strahlung. 30 Kilovolt. 14 Milliamp.
2 Stunden. $s = 0.08$ cm. Vergleich mit Tabelle 1.

Intensität beob.	$2d-s$ cm	Intensität beob.	$2d-s$ cm	Intensität beob.	$2d-s$ cm
s	2.76	st	5.39	ss	8.35
m	3.06	m	5.64	st	8.70
m	3.22	stst	5.75	stst	9.00
stst	3.59	stst	6.30	ss	9.18
s	3.76	s	6.62	st	9.48
st	4.36	s	7.14	stst	10.56
s	4.83	st	7.45		
m	5.15	m	7.96		

1) WYCKOFF, Z. Krist. 59, 55. 1923.

Tabelle 3.

Film 269. Spinell, Ceylon. Kameradurchmesser $D=57.85$ mm.
 Cu-Strahlung. 30 Kilovolt. 14 Milliamp. 2 Stunden. $s=0.08$ cm.
 $\Theta' = \Theta - 0.25^\circ$.

Intensität beob.	$2d-s$ cm	$2\Theta'$ in Grad	$\sin^2 \Theta'$	$\sin^2 \Theta'$ α Linien	$\sin^2 \Theta'$ β Linien	Indices
m	3.22	31.39	0.0732	8.0.00915		220
m	3.40	33.17	0.0815	9.0.00906	11.0.00741	300, β 311
ss	3.60	35.15	0.0912	10.0.00912		310
stst	3.78	36.94	0.1004	11.0.00913		311
s	4.11	40.21	0.1182	13.0.00909	16.0.00738	320, β 400
stst	4.58	44.86	0.1456	16.0.00910		400
ss	5.08	49.81	0.1773		24.0.00739	β 422
s	5.29	51.89	0.1914	21.0.00911	26.0.00736	421, β 510
m	5.42	53.18	0.2003	22.0.00910	27.0.00742	{ 332, β 333, β 511
m	5.68	55.75	0.2186	24.0.00911		422
m	5.93	58.23	0.2367	26.0.00910	32.0.00740	510, β 440
stst	6.06	59.53	0.2464	27.0.00912		511, 333
stst	6.66	65.47	0.2924	32.0.00914		440
m	7.00	68.83	0.3189	35.0.00911	43.0.00742	531, β 533
s	7.44	73.19	0.3554	38.0.00909	48.0.00740	532, 611, β 444
s	7.55	74.28	0.3645	40.0.00911		620
st	7.88	77.54	0.3921	43.0.00912		533
ss	7.97	78.43	0.3997	44.0.00908		622
ss	8.14	80.12	0.4142		56.0.00740	β 642
st	8.41	82.80	0.4373	48.0.00911	59.0.00741	{ 444, β 553, β 731
s	8.72	85.87	0.4640	51.0.00910		711, 551
s	8.84	87.06	0.4733		64.0.00740	β 800
st	9.25	91.12	0.5098	56.0.00910		642
stst	9.56	94.19	0.5365	59.0.00909		553, 731
s	9.79	96.46	0.5562	61.0.00912	75.0.00741	{ 643, 650, β 555, β 751
st	10.08	99.34	0.5811	64.0.00908		800
s	10.21	100.62	0.5921	65.0.00911	80.0.00740	810, β 840
m	10.95	107.95	0.6541	72.0.00908		660, 822
st(st)	11.28	111.22	0.6810	75.0.00908		555, 751
m	11.65	114.88	0.7104	78.0.00911		752
st	11.88	117.16	0.7283	80.0.00910		840

$$\sin^2 \Theta'_{\text{ber}} = 0.00910 (h^2 + k^2 + l^2) \dots \text{Cu}K_{\alpha}.$$

$$\sin^2 \Theta'_{\text{ber}} = 0.00740 (h^2 + k^2 + l^2) \dots \text{Cu}K_{\beta}.$$

$$\text{Gitterkonstante Spinell } a = \sqrt{\frac{1.539}{4(0.00910)}} = 8.066 \pm 0.005 \text{ \AA}.$$

$$a = \sqrt{\frac{1.388}{4(0.00740)}} = 8.073 \pm 0.005 \text{ \AA}.$$

$$\text{Mittel } a = 8.070 \pm 0.005 \text{ \AA}.$$

Die Berechnungen von Tabelle 1 und 4 führen zu folgender
 Gitterkonstante für Zn_2TiO_4 .

$$a = 8.465 \pm 0.005 \text{ \AA}, \quad a = 8.459 \pm 0.005 \text{ \AA}.$$

Tabelle 4.

Film 318. $Zn_2TiO_4 + NaCl$. Kameradurchmesser $D = 57.85$ mm.
Cu-Strahlung. 30 Kilovolt. 14 Milliamp. 2 Stunden. $s = 0.08$ cm.

nt. ob.	$2d-s$ cm	2θ in Grad	$NaCl$ 2θ ber.	$2\theta'$ korr. in Grad	$\sin^2 \theta'$	$\sin^2 \theta'$ α Linien	$\sin^2 \theta'$ β Linien	Indices
	2.78	27.53		27.12	0.0550		8.0.00687	$\beta 220$
	2.92	28.92	28.57					$NaCl$
	3.05	30.20		29.77	0.0660	8.0.00825		220
tst	3.25	32.18	31.74					$NaCl$
t	3.58	35.45		35.02	0.0914	11.0.00831		311
n	4.15	41.10		40.67	0.1208		18.0.00671	$\beta 411, 330$
	4.35	43.08		42.64	0.1322	16.0.00826		400
t	4.62	45.80		45.37	0.1487	18.0.00826		411, 330
n	5.15	51.00	50.56					$NaCl$
	5.38	53.28		52.84	0.1980	24.0.00825		422
s	5.48	54.27		53.83	0.2049	25.0.00820		500, 430
s	5.62	55.66		55.22	0.2148		32.0.00671	$\beta 440$
tst	5.75	56.95	56.54					$NaCl$
t	6.30	62.40		61.98	0.2651	32.0.00828		440
n	6.74	66.71	66.31					$NaCl$
	7.13	70.62		70.18	0.3305	40.0.00826		620
n	7.45	73.79		73.35	0.3567	43.0.00829		533
	7.54	74.68		74.24	0.3642	44.0.00828		622
tst	7.66	75.87	75.40					$NaCl$
	7.93	78.54		78.11	0.3970	48.0.00827	59.0.00673	$\{444, 3731,$
tst	8.53	84.49	84.10					$\beta 553$
n	8.70	86.17		85.76	0.4630	56.0.00827		$NaCl$
tst	9.00	89.14		88.71	0.4888	59.0.00828		642
t	9.47	93.80		93.44	0.5300	64.0.00828		731, 553
n	9.67	95.78		95.44	0.5474	66.0.00829		800
t	10.26	101.62	101.32					811, 741, 554
t	10.54	104.38		104.10	0.6220	75.0.00829		$NaCl$
tst	11.16	110.53	110.24					751, 555
								$NaCl$

$$\sin^2 \theta'_{\text{ber}} = 0.00828 (h^2 + k^2 + l^2) \dots CuK_{\alpha}.$$

Das spez. Gewicht, berechnet aus der Gitterkonstante 8.460, dem Molekulargewicht 242.84 und unter Annahme von 8 Molekülen pro Einheitszelle ist: $d = 5.295$ g/cm³.

Das berechnete Molekularvolumen ist $V = 75.7 \text{ \AA}^3$.

GROTHS Chemische Krystallographie (II. Teil, 1908) zeigt nur ein anderes kristallisiertes Orthotitanat des regulären Systems auf, nämlich Mg_2TiO_4 . Dass diese Verbindung Spinellstruktur besitzt, wurde von V. M. GOLDSCHMIDT¹⁾ gezeigt. Andererseits sind mehrere Metatitanate der zweiwertigen Kationen bekannt. Der Misserfolg, $ZnTiO_3$

¹⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze VII, S. 82. 1926. Die Gesetze der Kristallochemie. Jakob Dybwad, Oslo.

herzustellen, erinnert an die Erfahrung von PABST (loc. cit.), der auch ein Orthosilicat und kein Metasilicat bekommen hat. Zink ist nach VOGT¹⁾ zuweilen in Spuren in natürlichen Metatitanaten gefunden worden, jedoch in zu geringer Menge, um ein Beweis für die Möglichkeit der Existenz eines reinen natürlichen Zinktitanats zu sein.

Man kann die Spinellstruktur als ein System von Sauerstoffionen in raumzentrierter kubischer Anordnung ansehen, die *O*-Ionen durch die Kationen *A* und *B* zusammengehalten. Das Kation *A*, z. B. *Al* in Al_2MgO_4 , ist im Zentrum eines Oktaeders von sechs Sauerstoffionen, während das Kation *B* [*Mg*] vier gleichweit entfernte Sauerstoffionen in tetraedrischer Anordnung als Nachbarn besitzt. Die Wirkungsradien von Mg^{2+} und Al^{3+} sind von V. M. GOLDSCHMIDT²⁾ mit 0.78 bzw. 0.57 Å angegeben worden. Zn^{2+} hat zwar die 6-Koordination in Zn_2TiO_4 , dagegen, wie HOLGERSSON³⁾ gezeigt hat, 4-Koordination in Al_2ZnO_4 .

Zinkorthostannat Zn_2SnO_4 .

Eine Probe käuflichen Zinkstannats wurde durch eine Röntgenaufnahme geprüft. Der Film zeigte nur Linien von ZnO und SnO_2 . Es ist wahrscheinlich, dass Zinkstannat als Verbindung in nicht grösserer Menge als maximal 10 % anwesend ist. Eine Pastille dieser Substanz wurde bei 1050° C durch 20 Stunden getempert, im Acetylen-Sauerstoffgebläse geschmolzen und eine Pulveraufnahme gemacht. Der neue Film zeigte ein neues Liniensystem, und zwar vom Spinelltypus.

Für synthetische Zwecke benutzte ich nichtgetrocknetes ZnO (Merck „pro analyse“) und SnO_2 (de Haën, Stannum oxydatum weiss gefällt). Wasserbestimmungen wurden wie bisher gemacht. Die Substanzen wurden in dem Verhältnis $ZnO.SnO_2$ und $2ZnO.SnO_2$ eingewogen, fein verrieben und in Pastillen gepresst. Diese wurden 18 Stunden bei 1050° C getempert. Die Pulveraufnahmen zeigten neue Linien, die identisch waren mit dem Zinkstannat nach dem Erhitzen im Acetylen-Sauerstoffgebläse. Nachdem diese Pastille ebenfalls in der Flamme erhitzt und abermals eine Pulveraufnahme

1) J. H. L. VOGT, Z. pr. Geol. 1900, 592.
mische Verteilungsgesetze VII, S. 54 bis 58.
Arkskrift N. F. Avd. 2, Nr. 9, S. 23. 1927.

2) V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze VII, S. 54 bis 58.
3) HOLGERSSON, Lunds Univ.

gemacht worden war, waren die neuen Linien zwar etwas verstärkt, zeigten aber keine Änderung, die die Bildung eines Metastannats andeuten könnte. Fast alle ZnO -Linien waren verschwunden, der Rest derselben war schwach. Im Pulver von der Zusammensetzung $ZnO.SnO_2$ konnte man SnO_2 -Linien noch sehen. Es ist klar, dass mehr SnO_2 vorhanden war als der neuen Orthoverbindung entspricht. Die Messungen und Berechnungen der Filme, welche von der im Acetylen-Sauerstoffgebläse erhitzten Substanz aufgenommen wurden, sind in der Tabelle 5 und 6 zusammengestellt.

Messungen mit $NaCl$ als Vergleichssubstanz, ausgeführt an einem Gemisch von Zn_2SnO_4 und $NaCl$, werden in Tabelle 7 wiedergegeben.

Tabelle 5. Film 325. $2ZnO.SnO_2$. Kameradurchmesser $D = 57.85$ mm. Cu -Strahlung. 30 Kilovolt. 14 Milliamp. 2 Stunden. $s = 0.08$ cm. $\Theta' = \Theta - 0.25^\circ$.

Intensität beob.	$2d-s$ cm	$2\Theta'$ in Grad	$\sin^2 \Theta'$	$\sin^2 \Theta'$ α Linien	$\sin^2 \Theta'$ β Linien	Indices
m	2.98	29.01	0.0627	8.0.00784		220
m	3.16	30.80	0.0705		11.0.00641	β 311
stst	3.51	34.26	0.0868	11.0.00789		311
m	3.66	35.75	0.0942	12.0.00785		222
s	3.81	37.24	0.1019	13.0.00784		320
m	4.27	41.79	0.1272	16.0.00795		400
s	4.65	45.55	0.1498	19.0.00789		331
s	4.72	46.25	0.1543		24.0.00643	β 422
m	5.02	49.22	0.1734		27.0.00642	β 511, β 333
m	5.27	51.69	0.1900	24.0.00792		422
m	5.51	54.07	0.2065		32.0.00646	β 440
stst	5.61	55.06	0.2136	27.0.00791		511, 333
s	5.77	56.64	0.2251		35.0.00643	β 531
stst	6.16	60.52	0.2539	32.0.00793		440
m	6.47	63.58	0.2775	35.0.00792		531
s	6.53	64.18	0.2822		44.0.00641	β 622
s	6.89	67.74	0.3106		48.0.00647	β 444
s	6.96	68.44	0.3162	40.0.00791		620
st	7.26	71.41	0.3406	43.0.00792		533
st	7.35	72.30	0.3480	44.0.00791		622
st	7.74	76.16	0.3803	48.0.00792		444
s	8.11	79.82	0.4117		64.0.00643	β 800
m	8.47	83.40	0.4425	56.0.00790		642
stst	8.77	86.37	0.4683	59.0.00794		553, 731
s	8.95	88.15	0.4838		75.0.00646	β 751, β 555
m	9.23	90.92	0.5080	64.0.00794		800
s	9.93	97.85	0.5683		88.0.00646	β 664
stst	10.22	100.72	0.5930	75.0.00791		751, 555
m	10.30	101.51	0.5998	76.0.00789		662
m	10.53	103.78	0.6190		96.0.00645	β 844

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Intensität beob.	$2d-s$ cm	$2\theta'$ in Grad	$\sin^2 \theta'$	$\sin^2 \theta'$ α Linien	$\sin^2 \theta'$ β Linien	Indices
stst	10.70	105.48	0.6334	80.0.00792		840
m	10.98	108.25	0.6566	83.0.00791	102.0.00644	$\left\{ \begin{array}{l} 753, 911 \\ 3772, \beta 1011 \end{array} \right.$
m	11.46	113.00	0.6954	88.0.00792		664
stst	11.79	116.27	0.7213	91.0.00793		931
stst	12.31	121.42	0.7607	96.0.00792		844

$$\sin^2 \theta'_{(\text{ber})} = 0.00791 (h^2 + k^2 + l^2) \dots CuK_{\alpha},$$

$$\sin^2 \theta'_{(\text{ber})} = 0.00644 (h^2 + k^2 + l^2) \dots CuK_{\beta}.$$

Tabelle 6. Film 324. $ZnO.SnO_2$. Kameradurchmesser $D=57.85$ mm.
 Cu-Strahlung. 30 Kilovolt. 14 Milliamp. 2 Stunden. $s=0.08$ cm.
 Vergleich mit Tabelle 5.

Intensität beob.	$2d-s$ (cm)	Bemerkungen	Intensität beob.	$2d-s$ (cm)	Bemerkungen
m	2.71	SnO_2 -Linie	m	6.57	SnO_2
m	2.98		st	7.23	
s	3.14		st	7.33	
m	3.46	SnO_2	m	7.72	
stst	3.50		st(st)	7.99	SnO_3
m	3.65		s	9.12	SnO_2
s	3.85	SnO_2	st	9.20	SnO_2
m	4.24	SnO_2	s	9.45	SnO_2
ss	4.63		s	9.72	SnO_2
s	4.71		st	10.19	
s	5.01		s	10.27	
stst	5.26		m	10.50	
s	5.48		m	10.67	
stst	5.59		stst	10.95	SnO_2
stst	6.14		m	11.32	
m	6.27	SnO_2	st	11.75	
m	6.44	SnO_2	stst	12.28	

Tabelle 7.

Film 330. $Zn_2SnO_4 + NaCl$. Kameradurchmesser $D=57.85$ mm.
 Cu-Strahlung. 30 Kilovolt. 14 Milliamp. 2 Stunden. $s=0.8$ mm.

Int. beob.	$2d-s$ cm	2θ in Grad	$NaCl$ 2θ ber.	$2\theta'$ korr. in Grad	$\sin^2 \theta'$	$\sin^2 \theta'$ α Linien	$\sin^2 \theta'$ β Linien	Indices
s	2.90	28.72	28.57					$NaCl$
s	2.96	29.31		29.12	0.0632	8.0.00790		220
s	3.14	31.09		30.85	0.0707	9.0.00786	11.0.00643	$\left\{ \begin{array}{l} 300, 221, \\ \beta 311 \end{array} \right.$
stst	3.24	32.04	31.74					$NaCl$
stst	3.50	34.66		34.39	0.0869	11.0.00790		311
m	3.65	36.10		35.84	0.0947	12.0.00789		222

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Int. Beob.	$2d-s$ cm	2θ in Grad	$NaCl$ 2θ ber.	$2\theta'$ korr. in Grad	$\sin^2 \theta'$	$\sin^2 \theta'$ α Linien	$\sin^2 \theta'$ β Linien	Indices
s	3.81	37.74		37.49	0.1033	13 · 0.00795		3 2 0
s	4.14	41.00		40.78	0.1214		19 · 0.00639	β 3 3 1
m	4.23	41.90		41.69	0.1266	16 · 0.00791		4 0 0
stst	4.63	45.86		45.67	0.1506	19 · 0.00793		3 3 1
m	5.00	49.52		49.37	0.1744	22 · 0.00793		3 3 2
s	5.12	50.71	50.58					$NaCl$
m	5.24	51.90		51.79	0.1907	24 · 0.00795		4 2 2
m	5.48	54.22		54.15	0.2071	26 · 0.00797	32 · 0.00647	5 1 0, 4 3 1, 3 4 4 0
stst	5.59	55.36		55.32	0.2155	27 · 0.00798		5 1 1, 3 3 3
m	5.71	56.55	56.24					$NaCl$
stst	6.11	60.52		60.50	0.2538	32 · 0.00793		4 4 0
m	6.41	63.49		63.47	0.2767	35 · 0.00791	43 · 0.00643	5 3 1, 3 5 3 3
m	6.69	66.26		66.25	0.2986	38 · 0.00786		6 1 1, 5 3 2
s	6.90	68.34		68.34	0.3154	40 · 0.00789		6 2 0
st	7.21	71.41		71.42	0.3407	43 · 0.00792		5 3 3
stst	7.30	72.30		72.32	0.3481	44 · 0.00791		6 2 2
stst	7.61	75.37	75.40					$NaCl$
st	7.68	76.00		76.03	0.3793	48 · 0.00790	59 · 0.00643	4 4 4, β 7 3 1, 3 5 5 3
stst	8.48	84.00	84.10					$NaCl$
stst	8.69	86.07		86.19	0.4668	59 · 0.00791		7 5 3, 5 5 3
m	9.15	90.58		90.77	0.5067	64 · 0.00792		8 0 0
stst	10.15	100.53		100.88	0.5944	75 · 0.00793		7 5 1, 5 5 5
stst	10.63	105.23		105.66	0.6350	80 · 0.00794		8 4 0
stst	11.08	109.74	110.24					$NaCl$

$$\sin^2 \theta'_{\text{ber}} = 0.007916 (h^2 + k^2 + l^2) \dots CuK_{\alpha},$$

$$\sin^2 \theta'_{\text{ber}} = 0.00643 (h^2 + k^2 + l^2) \dots CuK_{\beta}.$$

Es berechnet sich die Gitterkonstante für Zn_2SnO_4 zu

$$a = 8.650 \pm 0.01 \text{ \AA}, \quad \alpha = 8.650 \pm 0.01 \text{ \AA}.$$

Unter Benutzung des Molekulargewichts 313.44 bekommt man daraus das spez. Gewicht $d = 6.393 \text{ g/cm}^3$ und das Molekularvolumen $V = 80.9 \text{ \AA}^3$.

Um die Ebenen eines Spinells oder anderer kubischer Gitter zu beziffern, benutzt man die sogenannte „quadratische Form“

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2 (h^2 + k^2 + l^2)}{4a^2}.$$

Nicht alle ganzen Zahlen sind als Summe $(h^2 + k^2 + l^2)$ darstellbar. Diejenigen, die nicht gleich der Summe dreier Quadrate ganzer Zahlen sind, gehören zur Reihe 7, 15, 23, 31, 39, 47 oder zur Reihe 28, 60, 92, 124, 156 oder zur Reihe 112, 240, 368.

Die allgemeine Formel ist $X = 4^n (8a + 7)$.

In der ersten Reihe ist $n=0$, in der zweiten Reihe $n=1$, in der dritten Reihe $n=2$, und in allen Reihen ist $a=0, 1, 2, 3, 4, 5$ usw. Der Beweis für diese einfache Beziehung ist folgender:

Alle positiven ganzen Zahlen sind entweder ungerade oder gerade. Teilen wir letztere wieder in zwei Klassen ein, solche, die durch 4 teilbar sind und solche, die nicht durch 4 teilbar sind, so erhalten wir:

I. Teilbar durch 4: $4n$ mit dem Quadrat $16n^2$.

II. Nicht teilbar durch 4: $4n+2$ mit dem Quadrat $16n^2+16n+4$.

III. Ungerade Zahlen: $2n+1$ mit dem Quadrat $4n^2+4n+1$.

Man kann die Quadrate auch schreiben:

$$16n^2 = 8a_1 + 0,$$

$$16n^2 + 16n + 4 = 8a_2 + 4,$$

$$4n^2 + 4n + 1 = 8a_3 + 1,$$

wobei a_1, a_2, a_3 ganze Zahlen sind.

Die Summe von irgendwelchen drei Quadraten ist daher:

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = 8a + [0, 1, 4]. \quad (\text{I})$$

worin a die Summe irgendeiner Zusammensetzung a_1, a_2, a_3 , z. B. $a_1 + a_2 + a_3$ oder $a_3 + a_3 + a_3$ ist, und der Ausdruck $[0, 1, 4]$ die Summe irgendeiner möglichen Zusammensetzung von 0, 1, 4 bezeichnet. Die möglichen Zusammensetzungen sind:

Mögliche Zusammensetzung	Summe	Bemerkungen
000	0	3 gerade
001	1	1 ungerade
011	2	2 „
111	3	3 „
004	4	3 gerade
014	5	1 ungerade
114	6	2 „
—	7	—
044	8	3 gerade
144	9	1 ungerade
444	12	3 gerade

Man kann leicht sehen, dass keine Zusammensetzung zur Summe 7 führt. Das Fehlen von 10 und 11 ist nicht von Bedeutung, weil $10=8+2$ und $11=8+3$ ist.

Daher

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 \neq 8a + 7. \quad (\text{II})$$

Wählen wir eine Reihe ganzer Zahlen, die 2^n mal so gross wie die der Klassen I, II, III sind, so wird Gleichung (I)

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = 4 (8a + [0, 1, 4]) \quad (\text{III})$$

und Gleichung (IV) $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 \neq 4^n(8a+7)$. (IV)¹⁾

Die dritte Spalte („Bemerkungen“) in der Tabelle der möglichen Zusammensetzungen ist ein Führer zur Bestimmung der Indices, z. B. wenn $X = 8a + 2$, müssen zwei der Indices ungerade sein.

$$42 = 1^2 + 5^2 + 4^2.$$

Aus der Tabelle möglicher Zusammensetzungen kann man noch eine interessante und nützliche Anwendung ableiten. Verbinden sich zwei Gruppen von ganzen Zahlen in folgender Weise:

$$h_1^2 + k_1^2 + l_1^2 = X = h_2^2 + k_2^2 + l_2^2,$$

so müssen ebensoviel ungerade (oder gerade) ganze Zahlen in der Gruppe h_2, k_2, l_2 wie in der Gruppe h_1, k_1, l_1 sein, z. B.:

	Ungerade	Gerade	
$X = 101$	1	10, 0	Nur eine ungerade
	1	8, 6	„ „ „
	7	6, 4	„ „ „
	9	4, 2	„ „ „
$X = 68$	—	4, 4, 6	Drei gerade
		0, 2, 8	
$X = 75$	7, 5, 1		Drei ungerade
	5, 5, 5		

Diese Regel ist nützlich zur Bestimmung aller möglichen Indices, die einem gegebenen Wert X entsprechen. Dies ist nötig zur Berechnung der Intensitäten, bei welchen alle in Frage kommenden Ebenen in Betracht gezogen werden müssen.

Nicht viele Orthostannate sind als Kristalle beschrieben worden. NATTA und PASSERINI²⁾ berichten über die Darstellung des Mg_2SnO_4 und Co_2SnO_4 durch Herstellen eines Niederschlags der hydroxydischen Bestandteile in stöchiometrischem Verhältnis, und Erhitzen der Produkte auf 900° C. Die Gitterkonstanten der so hergestellten Spinelle sind 8.58 bzw. 8.605 Å.

Verschiedene Metastannate sind auch früher dargestellt worden. $CaSnO_3$ zeigt die Struktur des Perowskits³⁾. Ich habe keine Spur eines Zinkmetastannats bei meinen Untersuchungen gefunden.

¹⁾ Ein Beweis für diese den Mathematikern schon lang bekannte Beziehung kann in einer anderen Form gegeben werden. Man vergleiche z. B. E. LANDAU, Vorlesungen über Zahlentheorie, I, 1927, Dritter Teil, Kap. IV, Satz 186. ²⁾ NATTA und PASSERINI, Atti Linc. (6) 9, 557. 7/4. ³⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze VII, S. 78. 1926.

Nickelorthosilicat Ni_2SiO_4 .

Es wurde NiO („chemisch rein, kobaltfrei“, de Haën) benutzt. Das verwendete SiO_2 war speziell gereinigtes Material aus dem Laboratorium von Prof. V. M. GOLDSCHMIDT in Oslo. Bestimmungen des Wassergehalts dieser Substanzen wurden gemacht. Zwei Gemische der nichtgetrockneten Oxyde im Verhältnis $NiO.SiO_2$ und $2NiO.SiO_2$ wurden hergestellt, fein verrieben, in Pastillen gepresst und durch 24 Stunden bei $880^\circ C$ getempert. Die hellgrünen Produkte wurden für Pulveraufnahmen verwendet. Die beiden Filme zeigten neue Linien, die in ihrer Anordnung mit einem Film von Olivin (Ätna, Sizilien) identisch waren. Man konnte auch schwache Linien von NiO sehen. Die Reaktion war daher nicht ganz zu Ende. Da das Gemisch von der Zusammensetzung des Metasilicats die Olivin-anordnung zeigte, musste ein Überschuss Kieselsäure noch anwesend sein, welche jedoch nicht genügend gut kristallisiert war, um deutliche Linien zu geben. Die Substanz wurde durch weitere 24 Stunden bei $850^\circ C$ getempert und neue Pulveraufnahmen gemacht. Einige NiO -Linien blieben noch zu sehen. Sie wurden als Vergleichs-linien für die genaue Bestimmung der Gitterkonstanten benutzt. Die Messungen an diesen neuen Filmen sind in den Tabellen 8, 9, und 10 zusammengestellt. Messungen mit $NaCl$ als Vergleichssubstanz sind in Tabelle 11 zu finden. Diese wurden an einem Gemisch Ni_2SiO_4-NaCl vorgenommen.

Tabelle 8. Film 236. $2NiO.SiO_2$. 55 Stunden. 850 bis $880^\circ C$. Kameradurchmesser $D=57.85$ mm. Cu -Strahlung. 30 Kilovolt. 14 Milliamp. 2 Stunden. $s=0.08$ cm.

Int.	$2d-s$	2θ	NiO	$2\theta'$ kor.	$\sin^2 \theta'$	$\sin^2 \theta'$ ber.	Indices
beob.	cm	in Grad	2θ ber.	in Grad	beob.		
ss	2.12	21.00		20.75	0.0324	0.0326	110
s	2.37	23.47		23.22	0.0405	0.0403	β 111
s	2.45	24.26		24.01	0.0432	0.0437	101
st	2.63	26.00		25.75	0.0496	0.0495	111
stst	3.33	32.93		32.68	0.0792	0.0791	130
m	3.58	35.45		35.20	0.0914	0.0910	022
m	3.67	36.39		36.15	0.0962	0.0960	131
st	3.79	37.50	37.27				NiO
s	3.86	38.24		38.00	0.1060	0.1071	200
st	4.10	40.56		40.31	0.1187	0.1177	122
stst	4.40	43.58	43.31				NiO
s	4.58	45.36		45.10	0.1471	0.1468	132
s	4.76	47.14		46.88	0.1582	0.1593	230
s	4.96	49.12		48.87	0.1711	0.1718	150

Tabelle 8 (Fortsetzung).

Int. beob.	$2d-s$ cm	2ϑ in Grad	NiO 2ϑ ber.	$2\vartheta'$ korr. in Grad	$\sin^2 \vartheta'$ beob.	$\sin^2 \vartheta'$ ber.	Indices
s	5.18	51.30		51.05	0.1857	0.1851	113
s	5.22	51.70		51.45	0.1884	0.1888	151
stst	5.36	53.08		52.83	0.1979	0.1981	222
m	5.63	55.71		55.47	0.2166	0.2169	241
m	5.75	56.95		56.70	0.2255	0.2257	061
m	5.82	57.64		57.40	0.2306	0.2314	133
m	5.94	58.83		58.58	0.2393	0.2395	152
m	6.02	59.63		59.38	0.2453	0.2468	310
stst	6.36	63.00		62.80	0.2715	0.2710	004
st	6.43	63.69		63.50	0.2769	0.2764	062
m	6.62	65.52		65.33	0.2914	0.2932	330
st	6.86	67.95		67.80	0.3111	0.3110 (0.3118)	170 (233)
m	7.11	70.42		70.27	0.3312	0.3320 (0.3329)	322 (261)
m	7.36	72.85		72.70	0.3513	0.3524	243
s	7.48	74.08		73.96	0.3618	0.3610 (0.3611)	322 (063)
stst	7.63	75.57	75.45				NiO
s	7.73	76.56		76.43	0.3827	0.3840	214
stst	8.04	79.63	79.45				NiO
s	8.22	81.41		81.24	0.4238	0.4235	005
s	8.54	84.59		84.44	0.4515	0.4512 (0.4538)	411 (352)
m	8.75	86.67		86.52	0.4696	0.4686	421
m	9.30	92.11		92.00	0.5175	0.5176	362
st	9.61	95.18	95.12				NiO
st	9.84	97.46		97.35	0.5640	0.5643	334
m	10.05	99.50		99.35	0.5812	0.5829	235
stst	11.25	111.42	111.20				NiO
st	11.50	113.90		113.70	0.7010	0.6995	404

$$\sin^2 \vartheta'_{\text{ber}} = 0.2678 h^2 + 0.00580 k^2 + 0.01694 l^2 \dots CuK_{\alpha}.$$

Tabelle 9. Film 235. $NiO \cdot SiO_2$. 55 Stunden. 850 bis 880° C. Kamera-
durchmesser $D = 57.85$ mm. Cu -Strahlung. 30 Kilovolt. 14 Milliamp.
2 Stunden. $s = 0.08$ cm. Vergleich mit Tabelle 8.

Intensität beob.	$2d-s$ cm	Bemerkungen	Intensität beob.	$2d-s$ cm	Bemerkungen
s	2.10		s	4.94	
s	2.34		s	5.19	
s	2.42		stst	5.34	
st	2.60		s	5.60	
stst	3.31		s	5.74	
s	3.56		s	5.81	
stst	3.64		s	5.92	
stst	3.74	NiO -Linie	s	6.00	
s	3.87		stst	6.35	NiO
m	4.08		st	6.42	
s	4.27		s	6.61	
m	4.39	NiO -Linie	st	6.87	
s	4.55		m	7.10	
s	4.76		m	7.33	

Tabelle 9 (Fortsetzung).

Intensität beob.	2d-s cm	Bemerkungen	Intensität beob.	2d-s cm	Bemerkungen
s	7.49	NiO	m	9.28	
s	7.63		st	9.83	
s	7.72		st	10.03	
s	8.21		m	10.77	NiO
s	8.52		st	11.24	NiO
s	8.73		st	11.49	

Tabelle 10. Film 84. Olivin Etna. Kameradurchmesser $D = 57.85$ mm.
 Cu-Strahlung. 28 Kilovolt. 12 Milliamp. 2 Stunden. $s = 0.08$ cm.
 $\theta' = \theta - 0.20^\circ$.

Intensität beob.	2d-s cm	2 θ' in Grad	$\sin^2 \theta'$ beob.	$\sin^2 \theta'$ ber.	Indices
s	2.33	22.77	0.0389	0.0392	021
s	2.62	25.55	0.0489	0.0484	111
s	2.97	29.01	0.0627	0.0628	β 130
s	3.04	29.65	0.0654	0.0654	121
st	3.29	32.18	0.0769	0.0773 (0.0764)	130, (β 131)
stst	3.65	35.70	0.0940	0.0938	131
stst	3.73	36.54	0.0983	0.0979	112
s	3.86	37.83	0.1050	0.1047	200
m	4.07	39.87	0.1162	0.1150	122
s	4.25	41.65	0.1264	0.1269 (0.1274)	211, 220
m	4.76	46.74	0.1573	0.1575 (0.1585)	β 222, (051)
s	4.93	48.43	0.1682	0.1682	150
s	5.18	50.90	0.1847	0.1847 (0.1831)	151, (142)
stst	5.32	52.29	0.1942	0.1935	222
m	5.59	54.96	0.2130	0.2140	β 251
m	5.71	56.10	0.2211	0.2202	β 062
m	5.75	56.55	0.2243	0.2221 0.2219	241, 232
s	5.97	58.68	0.2400	0.2412	310
s	6.07	59.67	0.2475	0.2472	161
stst	6.30	62.00	0.2653	0.2643 (0.2632)	004, (251)
stst	6.37	62.65	0.2703	0.2706	062
ss	6.47	63.68	0.2783	0.2783	070
s	6.59	64.87	0.2877	0.2905	104
st	6.82	67.10	0.3054	0.3045 (0.3045)	233, (170)
st	7.07	69.58	0.3255	0.3257 (0.3243)	261, (322)
st	7.27	71.60	0.3421	0.3412 0.3442	β 400, 243
s	7.42	73.10	0.3546	0.3531 0.3527	063, 332
m	8.18	80.60	0.4184	0.4188	400
m	9.02	88.94	0.4908	0.4905	412
m	9.22	90.92	0.5081	0.5075 (0.5061)	422, (362)
st	9.73	95.97	0.5520	0.5510	334
st	9.92	97.85	0.5683	0.5688	235

$$\sin^2 \theta'_{(\text{ber})} = 0.02617 h^2 + 0.00568 k^2 + 0.01652 l^2 \dots \text{CuK}_\alpha.$$

Tabelle 11.

Film 345. $Ni_2SiO_4 + NaCl$. Kameradurchmesser $D = 57.85$ mm.
 Cu -Strahlung. 30 Kilovolt. 14 Milliamp. 2 Stunden. $s = 0.08$ cm.

Int. beob.	$2d-s$ cm	2θ in Grad	$NaCl$ 2θ ber.	$2\theta'$ korr. in Grad	$\sin^2 \theta'$ beob.	$\sin^2 \theta'$ ber.	Indices
m	2.61	25.85		25.63	0.0492	0.0494	1 1 1
m	2.77	27.43		27.21	0.0553	0.0551	β 0 0 2
m	2.91	28.82	28.56				β $NaCl$
s	3.06	30.30		30.10	0.0674	0.0677	0 0 2
stst	3.23	31.94	31.74				$NaCl$
s	3.31	32.78		32.58	0.0787	0.0787	1 3 0
s	3.57	35.35		35.16	0.0912	0.0908	0 2 2
st	3.66	36.24		36.06	0.0958	0.0957	1 3 1
m	3.75	37.14		36.96	0.1004	0.1002	1 1 2
s	3.93	38.88		38.70	0.1098	0.1095	0 4 1
s	4.07	40.31		40.13	0.1177	0.1175	1 2 2
m	4.15	41.10	40.83				β $NaCl$
m	4.38	43.38		43.22	0.1356	0.1361	1 4 1
stst	4.61	45.66	45.50				$NaCl$
s	4.79	47.44		47.28	0.1608	0.1608	β 2 2 2
s	4.95	49.02		48.88	0.1712	0.1712	1 5 0
s	5.21	51.60		51.47	0.1885	0.1881	1 5 1
stst	5.35	52.99		52.87	0.1982	0.1976	2 2 2
s	5.61	55.56		55.45	0.2164	0.2162	2 4 1
stst	5.72	56.65	56.54				$NaCl$
m	5.92	58.63		58.52	0.2389	0.2389 (0.2403)	1 5 2 (3 0 0)
s	6.01	59.53		59.43	0.2457	0.2461	3 1 0
m	6.36	62.95		62.86	0.2719	0.2708	0 0 4
s	6.41	63.44		63.36	0.2758	0.2759	0 6 2
m	6.70	66.36	66.31				$NaCl$
s	6.76	66.96	66.97				β $NaCl$
s	6.98	69.03		69.02	0.3210	0.3206	1 2 4
s	7.35	72.80		75.75	0.3517	0.3516	2 4 3
stst	7.62	75.43	75.40				$NaCl$
stst	8.50	84.15	84.10				$NaCl$
s	9.59	94.98		94.97	0.5433	0.5422	1 4 5
m	9.83	97.36		97.35	0.5640	0.5631	3 3 4
s	10.02	99.24		99.23	0.5801	0.5818	2 3 5
m	10.23	101.32	101.32				$NaCl$
s	10.35	102.51		102.51	0.6083	0.6091	0 0 6
stst	11.01	109.05		109.07	0.6634	0.6633	3 0 5

$\sin^2 \theta'_{(ber)} = 0.02670 h^2 + 0.005782 k^2 + 0.01692 l^2 \dots CuK_{\alpha}$.

Die Linien des Nickelorthosilicatifilms wurden in folgender Weise beziffert. Die Gitterkonstanten des rhombischen Olivins wurden der Arbeit W. L. BRAGGS und G. B. BROWNS¹⁾ entnommen. Die Forscher benutzten Kristalle vom Roten Meer von der Zusammensetzung $9Mg_2SiO_4:1Fe_2SiO_4$. Die Konstanten sind

$a = 4.755, \quad b = 10.21, \quad c = 5.985 \text{ \AA}.$

¹⁾ W. L. BRAGG und G. B. BROWN, Z. Krist. **63**, 536. 1926.

Diese Werte führen zu befriedigenden Indices am Olivinfilm durch Gebrauch der Gleichung:

$$\sin^2 \Theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2}{4.755^2} + \frac{k^2}{10.21^2} + \frac{l^2}{5.985^2} \right).$$

$$\lambda \text{ für } CuK_{\alpha} = 1.539, \text{ für } CuK_{\beta} = 1.388.$$

Die stärksten Linien am Film des Olivins konnten ohne Schwierigkeit mit entsprechenden Linien des Ni_2SiO_4 -Films gleichgesetzt werden, so dass dieser Film teilweise beziffert und die Gitterkonstanten bestimmt werden konnten. Waren diese Konstanten ungefähr bekannt, so konnten die Indices aller Linien rasch berechnet werden. Zwei Reihen von Messungen mit NiO und mit $NaCl$ als Vergleichssubstanzen sind in Tabellen 9 und 11 wiedergegeben. Die Werte bezogen auf NiO sind:

$$a = 4.702 \pm 0.01 \text{ \AA}, \quad b = 10.10 \pm 0.02 \text{ \AA}, \quad c = 5.91 \pm 0.01 \text{ \AA}.$$

Bezogen direkt auf $NaCl$:

$$a = 4.709 \pm 0.01 \text{ \AA}, \quad b = 10.12 \pm 0.02 \text{ \AA}, \quad c = 5.916 \pm 0.01 \text{ \AA}.$$

Für NiO wurde die Gitterkonstante $a = 4.170 \pm 0.004 \text{ \AA}$, nach Messungen T. BARTHS¹⁾ benutzt.

Für Ni_2SiO_4 wählen wir die Mittelwerte:

$$a = 4.705 \pm 0.005 \text{ \AA}, \quad b = 10.11 \pm 0.01 \text{ \AA}, \quad c = 5.914 \pm 0.005 \text{ \AA}.$$

Aus dem Molekulargewicht 209.66 und der Anzahl von 4 Molekülen pro Einheitszelle berechnet sich das spez. Gewicht zu $d = 4.920 \text{ g/cm}^3$ und das Molekularvolumen $V = 70.33 \text{ \AA}^3$.

Es erscheint vielleicht etwas überraschend, kleinere Werte für Ni_2SiO_4 als für Olivin zu finden. In den GOLDSCHMIDTSchen Tabellen ist für die Ionenradien von Ni^{2+} und Mg^{2+} derselbe Wert, nämlich 0.78 Å angegeben, für Fe^{2+} ein grösserer, nämlich 0.83 Å. Die Anwesenheit von ungefähr 10 % Fe statt Mg ist wahrscheinlich die Ursache einer 1 % igen Zunahme in den Dimensionen der Elementarzellen. Für reines Mg_2SiO_4 sind keine Angaben zu finden.

Wie vorher erwähnt, wurde keine Spur eines Metasilicats $NiSiO_3$ gefunden. Eine Pastille dieser Zusammensetzung wurde 15 Stunden bei 950° C gesintert und später in der Acetylen-Sauerstoffflamme geschmolzen. Das grüne Produkt zeigt die Linienanordnung des Olivins. PABST (loc. cit.) konnte in gleicher Weise kein Zinkmetasilicat erhalten.

¹⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, T. BARTH und G. LUNDE, Geochemische Verteilungsgesetze VI, S. 8. 1926.

In der Natur findet man Nickel in grosser Menge als Bestandteil von Olivinkristallen. Wegen der fast gleichen Grösse von Mg^{2+} und Ni^{2+} , während Fe^{2+} etwa 6% grösser ist, kann man leichter Mischkristallbildung im ersten Falle erwarten. „Während das Mengenverhältnis Nickel—Eisen¹⁾ in dem gesamten Bestande der obersten Lithosphäre etwa 1:200 beträgt, finden wir in dem Magnesiumorthosilicat magmatischer Erstkristallisation, dem Mineral Olivin, ein Mengenverhältnis Nickel zu Eisen bis zu etwa 1:20. Dies ist der Grund, warum der uns zugängliche Teil des Nickels, soweit er nicht in Sulfidschmelzen eingetreten ist, fast ausschliesslich in Magnesiumsilicatgesteinen vorkommt, wie vor allem VOGT betont hat. Dies ist z. B. der Ursprung der neukaledonischen Nickelerze.“

Die folgenden Auszüge sind einer Arbeit von J. H. L. VOGT²⁾ entnommen. In zwölf Analysen von Olivin (aus Duniten, Saxoniten und Basaltfelsen) sind die Verhältnisse von NiO zu 100 Gewichtsteilen MgO : 1.01, 0.97, 0.89, 0.82, 0.74, 0.71, 0.67, 0.65, 0.57, 0.51, 0.46, 0.40 . . . Es scheint, dass die eisenarmen Olivine im ganzen mehr Nickel als die eisenreichen Olivine enthalten. Enstatit oder Bronzit, mit etwa 8% $FeSiO_3$ aus dem Enstatit-Serpentinfels von Granville-Mass. ergibt ein Prozentverhältnis 0.67 NiO (pro 100 MgO). Nach den Analysen scheint es, dass bei demselben Verhältnis Eisensilicat: Magnesiumsilicat Olivin im allgemeinen mehr Nickel enthält als die orthorhombischen Pyroxene, und die orthorhombischen Pyroxene mehr als die monoklinen Pyroxene, Amphibole oder Biotite.

Nickelmetatitanat $NiTiO_3$.

Das rohe Material wurde schon beschrieben. Die nichtgetrockneten Produkte wurden im Verhältnis $2NiO.TiO_2$ und $NiO.TiO_2$ gewogen, fein verrieben, in Pastillen gepresst und 39 Stunden bei $900^\circ C$ getempert. Die erhitzte Pastille von der Zusammensetzung $NiO.TiO_2$ ergab nach dem Reiben ein kanariengelbes Pulver, die andere ein dunkles infolge Vorhandenseins von freiem NiO . Eine Röntgenaufnahme des ersteren zeigte dieselbe Linienanordnung wie Korund von Ceylon. Die des letzteren war identisch, von den NiO -Linien abgesehen. Die Ergebnisse der Messungen und Berechnungen sind in

¹⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Die Naturgeschichte der Eisenfamilie (Stahl und Eisen 49, 410. 1929). ²⁾ J. H. L. VOGT, Nickel in Igneous Rocks (Econ. Geol. 18, 317. 1923).

den Tabellen 12, 13 und 14 zusammengestellt. Die Angaben in Tabelle 14 betreffen Al_2O_3 und stammen von W. ZACHARIASEN¹⁾. Seine Indices wurden als Führer benutzt, um die Linien von $NiTiO_3$ zu beziffern. Die Messungen, bezogen auf $NaCl$, an einem Gemisch von $NiTiO_3$ und $NaCl$ sind in Tabelle 15 wiedergegeben.

Tabelle 12. Film 282. $NiO \cdot TiO_2$. $900^\circ C$. 39 Stunden. Kamera-
durchmesser $D = 57.85$ mm. Cu -Strahlung. 30 Kilovolt. 14 Milliamp.
2 Stunden. $s = 0.08$ cm. $\Theta' = \Theta - 0.25^\circ$.

Intensität beob.	$2d-s$ cm	$2\Theta'$ in Grad	$\sin^2 \Theta'$ beob.	$\sin^2 \Theta'$ ber.	Indices pqr
s	2.47	23.97	0.0431	0.0435	110
st	3.38	32.97	0.0805	0.0805	211
st	3.63	35.45	0.0927	0.0933	101
m	4.17	40.80	0.1215	0.1212	210
s	4.41	43.18	0.1354	0.1361	NiO 200
ss	4.50	44.07	0.1407	0.1416	β 220
ss	4.91	48.13	0.1663	0.1667	β 321
m	5.02	49.22	0.1734	0.1740	220
st	5.48	53.77	0.2043	0.2049	321
s	5.84	57.34	0.2302	0.2295	323
stst	6.34	62.30	0.2676	0.2673	310
st	6.49	63.78	0.2791	0.2799	211
ss	7.03	69.13	0.3219	0.3248	422
st	7.28	71.60	0.3422	0.3401	433
st	7.63	75.07	0.3712	0.3732	202
s	7.86	77.35	0.3905	0.3915	330, 411
m	8.18	80.51	0.4176	0.4167	301
m	8.38	82.50	0.4347	0.4344	424
m	8.60	84.68	0.4536	0.4539	312
st	8.96	88.25	0.4847	0.4848	420
st	9.47	93.30	0.5288	0.5277	532
m	10.33	101.81	0.6022	0.6033, (0.6027)	321, 521
stst	10.79	106.37	0.6410	0.6400, (0.6405)	411, 554
m	10.93	107.75	0.6524	0.6531	213

$$\sin^2 \Theta'_{\text{ber}} = 0.0342 (p^2 + q^2 + r^2) - 0.0249 (pq + pr + qr) \dots CuK_\alpha.$$

Die Indices p , q , r sind bezogen auf die rhomboedrischen Achsen.

¹⁾ W. ZACHARIASEN, Untersuchungen über die Kristallstruktur von Sesquioxiden und Verbindungen ABO_3 , S. 16, Tabelle 4 Al_2O_3 . Jakob Dywad, Oslo 1928.

Tabelle 13. Film 283. $2NiO \cdot TiO_2$. $900^\circ C$. 39 Stunden. Kamera-
durchmesser $D=57.85$ mm. Cu -Strahlung. 30 Kilovolt. 14 Milliamp.
2 Stunden. $s=0.08$ cm. Vergleich mit Tabelle 12.

Intensität beob.	$2d-s$ cm	Bemerkungen	Intensität beob.	$2d-s$ cm	Bemerkungen
s	2.48	NiO -Linie NiO	s	6.80	NiO
st	3.38		m	7.28	Koincidenz NiO NiO
m	3.64		st	7.64	
st	3.80		st	8.04	
s	3.95		s	8.16	
m	4.14		s	8.36	NiO
stst	4.41		s	8.59	
m	5.03		m	8.96	
st	5.48		m	9.47	
s	5.84		m	9.60	
stst	6.36		stst	10.79	NiO
m	6.49		stst	11.24	NiO

Tabelle 14. Al_2O_3 (ZACHARIASEN). Kameradurchmesser $D=57.85$ mm.
 Cu -Strahlung. $s=0.11$ cm.

Int. beob.	$2d$ cm	$\frac{s}{2} k = 0.30^\circ$	$10^4 \sin^2 \frac{s}{2}$ gef.	$10^4 \sin^2 \frac{s}{2}$ ber.	Indices pqr
1.5	27.5	12.77	489	488	110
0.5-1	33.6	15.80	741	739	$\beta 211$
2.5	37.2	17.58	912	908	211
1	39.8	18.86	1045	1044	101
0.5-1	41.1	19.51	1115	1107	$\beta 210$
3.5	45.45	21.67	1363	1359	210
0-0.5	49.1	23.47	1586	1590	$\beta 220$
1	53.4	25.60	1867	1876	$\beta 321$
1.5	54.6	26.19	1948	1952	220
5	59.6	28.67	2302	2304	321
0.5	61.5	29.61	2442	2441	$\beta 310$
0.5-1	63.3	30.50	2576	2577, 2588, 2551	$2\bar{1}1, 323, \beta 2\bar{1}\bar{1}$
2.5	68.7	33.18	2995	2997	310
3.5	70.5	34.08	3140	3133	$2\bar{1}\bar{1}$
0.5	76.6	37.09	3637	3632	422
2	79.2	38.37	3852	3848	433
1	82.9	40.21	4167	4177	202
0.5-1	85.9	41.69	4423	4392, 4427	$411, 330, \beta 420$
0.5-1	86.8	42.14	4502	4491	$\bar{1}31$
1	88.6	43.03	4656	4664	$30\bar{1}$
1-1.5	91.0	44.22	4863	4892	424
1-1.5	93.4	45.41	5072	5086	$3\bar{1}2$
2	97.6	47.49	5434	5436	420
0.5-1	100.8	49.07	5708	5708	$2\bar{2}2$
1.5-2	103.5	50.41	5939	5936	532

Tabelle 14 (Fortsetzung).

Int. beob.	2 d cm	$\frac{\vartheta}{2} k = 0.30^\circ$	$10^4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gef.	$10^4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indices p q r
0.5—1	105.5	51.40	6108	6128	400
0.5—1	110.8	54.02	6548	6535	β 514
1	113.5	55.36	6770	6764, 6752	521, 321
1	116.5	56.85	7010	6979	β 510, β 431
2.5	118.7	57.94	7181	7172, 7208	411, 554
1.5	120.4	58.78	7314	7310	213

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \text{ ber.} = 0.0383 (p^2 + q^2 + r^2) - 0.0278 (pq + pr + qr) \dots \text{CuK}\alpha.$$

Tab. 15. Film 286. $\text{NiTiO}_3 + \text{NaCl}$. Kameradurchmesser $D = 57.85$ mm. Cu -Strahlung. 30 Kilovolt. 14 Milliamp. 2 Stunden. $s = 0.08$ cm.

Intensität beob.	2 d—s cm	2 ϑ in Grad	NaCl 2 ϑ ber.	2 ϑ' korr. in Grad	$\sin^2 \vartheta'$ beob.	$\sin^2 \vartheta'$ ber.	Indices p q r
ss	2.46	24.34		24.14	0.0437	0.0437	110
s	2.90	28.67		28.47	0.0605	0.0609	β NaCl
stst	3.23	31.94	31.74				NaCl
s	3.36	33.27		33.10	0.0811	0.0810	211
s	3.62	35.85		35.70	0.0940	0.0939	101
m	4.14	40.95		40.79	0.1210	0.1219	210
stst	4.61	45.66	45.50				NaCl
s	5.01	49.57		49.44	0.1749	0.1749	220
s	5.11	50.61		50.49	0.1819	0.1825	β NaCl
m	5.47	54.17		54.04	0.2064	0.2058	321
stst	5.72	56.60	56.54				NaCl
s	5.98	59.23		59.18	0.2438	0.2434	β NaCl
m	6.32	62.55		62.43	0.2686	0.2688	310
m	6.48	64.18		64.07	0.2813	0.2817	211
st	6.71	66.41	66.31				NaCl
s	6.76	66.96		66.90	0.3038	0.3044	β NaCl
s	7.24	71.71		71.64	0.3425	0.3423	433
s	7.39	73.19		73.12	0.3548	0.3550	β 424
s	7.53	74.53		74.45	0.3659	0.3651	β NaCl
st	7.62	75.47	75.40				NaCl
s	8.34	82.60		82.60	0.4356	0.4362	424
st	8.49	84.09	84.10				NaCl
s	8.94	88.55		88.58	0.4876	0.4875	420
s	9.46	93.65		93.53	0.5307	0.5301	532
s	9.65	95.53		95.41	0.5471	0.5476	β NaCl
st	10.21	101.12	101.32				NaCl
s	10.77	106.67		106.77	0.6442	0.6445	411
st	11.13	110.24	110.24				NaCl

$$\sin^2 \vartheta'_{\text{ber}} = 0.03341 (p^2 + q^2 + r^2) - 0.02509 (pq + pr + qr) \dots \text{CuK}\alpha.$$

Die Bestimmungen der Gitterkonstanten der 2 Moleküle enthaltenden rhomboedrischen Zellen sind folgende:

$$\alpha = 55^\circ 5', r = 5.448 \pm 0.007 \text{ \AA},$$

$$a = 5.04 \pm 0.008 \text{ \AA}, c = 13.82 \pm 0.02 \text{ \AA}, \frac{c}{a} = 2.744 \text{ (hexag. Achsen).}$$

$$\alpha = 55^\circ 0', r = 5.440 \pm 0.004 \text{ \AA},$$

$$a = 5.023 \pm 0.005 \text{ \AA}, c = 13.80 \pm 0.01 \text{ \AA}, \frac{c}{a} = 2.748 \text{ (hexag. Achsen).}$$

Aus der zweiten Reihe der Werte und einem Molekulargewicht von 154.8 berechnet man $V = 50.3 \text{ \AA}^3$ und $d = 5.075 \text{ g/cm}^3$.

Für $MgTiO_3$ gibt ZACHARIASEN $\alpha = 55^\circ 1'$, $r = 5.40 \pm 0.02 \text{ \AA}$. Die gute Übereinstimmung dieser Werte mit denen von α und r von $NiTiO_3$ ist bemerkenswert und bestätigt die Annahme, dass Mg^{2+} und Ni^{2+} ungefähr gleiche Radien besitzen. Die Gitterkonstanten des Ilmenites, $FeTiO_3$, scheinen nicht bekannt zu sein. Die kristallographischen Messungen ergaben $\frac{c}{a} = 2.13846 = 2.769$.

Der Versuch, Nickelorthotitanat herzustellen, war ohne Erfolg. Eine Pastille dieser Zusammensetzung wurde in der Acetylen-Sauerstoffflamme erhitzt, aber die Filme zeigten nur die Linienanordnung von $NiTiO_3$ und NiO . Andererseits zeigt Zink keine Neigung, ein Metatitanat zu bilden.

Man könnte erwarten, in der Natur Nickel in magnesiumreichen Ilmeniten (Geikilit) zu finden. Analysen dieser Minerale mit bedeutendem Gehalt an Nickel sind nicht berichtet worden.

Nickelstannat.

NiO und SnO_2 wurden gemischt, in Pastillen gepresst, und 90 Stunden bei 800° bis 850° C , dann 14 Stunden bei 1050° C getempert. Die Röntgenfilme zeigten nur die Linien der Bestandteile. Die Pastillen wurden auch in der Acetylen-Sauerstoffflamme erhitzt, aber ohne Erfolg. Auch die NATTASche Methode wurde geprüft. Die zwei Hydroxyde wurden gleichzeitig gefällt. Nach dem Trocknen wurde die Pastille 42 Stunden bei 940° bis 1000° C getempert. Abermals wurden nur die Linien der Komponenten beobachtet. Die Pastille wurde dann in der Acetylen-Sauerstoffflamme geschmolzen, was jedoch auch keine Änderung der Filme bewirkte, ausser dass die Linien von SnO_2 etwas undeutlicher wurden.

Vergleich des Verhaltens von Ni^{++} , Cu^{++} und Zn^{++} .

Bei meinen Arbeiten über Nickelverbindungen wurden ähnliche Versuche an synthetischen Gemischen von CuO mit SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 in Ortho- und Metazusammensetzungen gemacht. Das Kupferoxyd wurde durch Fällen des $Cu(OH)_2$ aus $Cu(NO_3)_2$ mit NH_4OH hergestellt und bei $300^\circ C$ getrocknet, um NH_4NO_3 oder dessen Zersetzungsprodukte wegzutreiben. Diese Temperatur liegt weit unter der Temperatur der Schnell-Rekristallisation des Kupferoxyds und es liegt keine Ursache vor zu glauben, dass das Kupferoxyd nicht sehr fein verteilt gewesen wäre. Alle Röntgenaufnahmen der lange getemperten Substanzen (150 Stunden bei $900^\circ C$ im Falle $CuO.SiO_2$ und $2CuO.SiO_2$, und 120 Stunden im Falle $CuO.SnO_2$ und $2CuO.SnO_2$) zeigten nur Linien der Komponenten (die SiO_2 -Linien ziemlich schwach) und keine Spur neuer Produkte. Selbstverständlich war es nötig, in allen Fällen unter $1000^\circ C$ zu tempern, weil ja die Zersetzung $CuO > Cu_2O$ oberhalb dieser Temperatur sehr rasch vor sich geht. Im Falle des Gemisches von Kupferoxyd-Titandioxyd war ein Schmelzen bei unterhalb $850^\circ C$ deutlich zu beobachten, aber es waren keine neuen Linien in den Röntgenfilmen zu finden. Das Gemisch zeigte ein ziemlich tief schmelzendes Eutektikum. Es wäre interessant, dieses System noch eingehender zu untersuchen. Eine käufliche Probe von Kupfertitanat wurde röntgenographisch geprüft und zeigte nur die Linien der Komponenten.

Nun können wir das Verhalten von Ni , Cu , Zn auf Grund der vorliegenden Untersuchungen vergleichen. Eine Zusammenstellung der Resultate ist in Tabelle 16 gegeben.

Tabelle 16. Vergleich von Ni , Cu , Zn .

	Ni^{++}	Cu^{++}	Zn^{++}
Silikat	Ni_2SiO_4 , rhombisch. Olivintyp	Keine Reaktion unterhalb 1000°	Zn_2SiO_4 , rhomboedrisch. Phenakittyp
Titanat	$NiTiO_3$, rhomboedrisch. Korund-Ilmenittyp. Keine Spur der Orthoverbindung	Keine Reaktion unterhalb 1000°	Zn_2TiO_4 , kubisch. Spinell- typ. Keine Spur der Metaverbindung
Stannat	Keine Reaktion	Keine Reaktion unterhalb 1000°	Zn_2SnO_4 , kubisch. Spinell- typ. Keine Spur der Metaverbindung

Worin liegen nun die Ursachen dieser Verschiedenheiten? Die folgenden Werte für die Energie, die zur Entfernung der zwei äusseren Elektronen nötig ist, sind von Joos¹⁾ angegeben worden.

Tabelle 17. Ionisierungsspannung (Volt).

Ni^+	7.64	Ni^{++}	18.2
Cu^+	7.69	Cu^{++}	20.3
Zn^+	9.35	Zn^{++}	17.9

Es ist zu sehen, dass die Bildung des Cu^{++} mehr Arbeit braucht als die des Ni^{++} oder Zn^{++} . Dies kann der Grund sein, warum keine Kupferverbindungen mit den schwachen, in der vorliegenden Untersuchung benutzten Säuren erhalten wurden. Die Verhältnisse $18.2/7.64 = 2.38$ für Ni , $20.3/7.69 = 2.64$ für Cu , $17.9/9.35 = 1.91$ für Zn geben einen Massstab für die Schwierigkeit, die zweiwertigen Ionen dieser Elemente im Vergleich zu den einwertigen Ionen zu bilden. Zink zeigt die grösste Neigung, zweiwertige Ionen zu bilden, Kupfer die kleinste. Zweifellos haben diese Energieverhältnisse einen wichtigen Einfluss auf die Vorgänge bei der Kristallbildung aus diesen Ionen.

In bezug auf die geochemische Verteilung des Nickels, Kupfers und Zinks sind die Resultate dieser Versuche sehr interessant. Obgleich alle drei Elemente bekanntlich als natürliche Sulfide vorkommen, kann man sagen, dass diese Neigung am stärksten im Falle des Kupfers ist, das keine Reaktion mit SiO_2 , TiO_2 und SnO_2 zeigt. SiO_2 bildet 59% und TiO_2 1% der gesamten Zusammensetzung der Erdkruste. Kupfer ist ein typisch chalkophiles Element. Andererseits gehen Nickel und Zink leichter in lithophile Verbindungen ein, Nickel tritt besonders in Peridotiten und Gabbros (olivinreichen Gesteinen) auf, Zink ist mehr chalkophil, aber es findet sich in Silicatverbindungen, z. B. in Willemit, und in Amphibolen und Pyroxenen. Ein Fundort dieser Art ist Franklin Furnace, New Jersey U. S. A., wo Hochtemperatur-Metamorphose im Kalk vorliegt. Zink tritt nicht als Vertreter von Mg in Olivin ein. Das einzige, bekannte, kristallisierte Kupfersilicat, Dioptas (CuH_2SiO_4), bildet sich wahrscheinlich bei Anwesenheit von Wasser bei Temperaturen nicht höher als $300^\circ C$.

¹⁾ Joos, Ergebnisse und Anwendung von Spektroskopie (Handb. d. Experimentalphysik, Bd. 22, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929).

Zusammenfassung.

Die Verbindungen wurden aus den reinen oxydischen Komponenten durch Reaktionen in gepressten Pastillen bei Temperatur bei 850° C oder höher hergestellt.

I. Es wurden mit Hilfe der Pulvermethode folgende Resultate erhalten:

Zn_2TiO_4 , kubisch, Spinelltyp, $a = 8.460 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $d = 5.295 \text{ g/cm}^3$.

Zn_2SnO_4 , kubisch, Spinelltyp, $a = 8.650 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $d = 6.393 \text{ g/cm}^3$.

Ni_2SiO_4 , rhombisch, Olivintyp, $a = 4.705 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $b = 10.11 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $c = 5.914 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $d = 4.920 \text{ g/cm}^3$.

$NiTiO_3$, rhomboedrisch, Korund-Ilmenittyp,

$r = 5.440 \pm 0.004 \text{ \AA}$, $\alpha = 55^\circ 0'$,

$c = 13.80 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $a = 5.023 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $\frac{c}{a} = 2.748$,

$d = 5.075 \text{ g/cm}^3$.

II. Gemische von CuO mit SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 reagierten unter ähnlichen Bedingungen nicht. Es wurde keine Spur von $NiSiO_3$, Ni_2TiO_4 , $ZnTiO_3$ oder $ZnSnO_3$ gefunden.

III. Die Wichtigkeit dieser Resultate in bezug auf das geochemische Verhalten der zweiwertigen Metalle Nickel, Kupfer und Zink wird besprochen.

IV. Es wird eine einfache Regel mit Beweis gegeben, betreffend die ganzen Zahlen, die nicht gleich der Summe $h^2 + k^2 + l^2$ in der quadratischen Form für kubische Gitter sind. Alle ganzen Zahlen $X = 4^n(8a + 7)$ werden ausgeschlossen. Auch eine Regel zur Ermittlung aller möglichen Indices entsprechend irgendeiner Summe $h^2 + k^2 + l^2$ für kubische Gitter wird angegeben.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. Dr. V. M. GOLDSCHMIDT, auf dessen Vorschlag diese Versuche unternommen wurden, sowohl für die freundliche Erlaubnis, die Einrichtungen seines Institutes zu benutzen als auch für das stete Interesse und die Unterstützung während der ganzen Untersuchung meinen besten Dank sagen. Auch Herrn Dr. F. MACHATSCHKI bin ich für Rat und freundlichste Hilfe zu Dank verpflichtet. Der John Simon Guggenheim Memorial Foundation habe ich für die Verleihung eines Stipendiums, wodurch mir die Ausführung der vorliegenden Untersuchungen ermöglicht wurde, zu danken.

Göttingen, Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität.

Mai 1930.

Die Wirkungsweise von Mischkatalysatoren beim Zerfall des Stickoxyduls.

Von

Georg-Maria Schwab und Hermann Schultes.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 7. 30.)

Am Beispiel des Zerfalls von Stickoxydul an Metalloxyden und deren Mischungen wird gezeigt, dass neben additiver Wirkung zwei Arten von Verstärkerwirkung auftreten können, eine strukturelle und eine energetische. Durch Beobachtung des Temperaturverlaufs lassen sich beide Mechanismen unterscheiden.

Einleitung.

Schon bald nach der Auffindung der verstärkten Wirksamkeit von Mischkatalysatoren bildete sich [vgl. A. MITTASCH¹⁾] die Anschauung heraus, dass die Rolle des Zuschlags wesentlich in der Erzeugung und nachherigen Erhaltung einer feinen Verteilung des eigentlichen Katalysators (z. B. des Eisens im technischen Ammoniak-katalysator Al_2O_3-Fe) besteht. Röntgenographische Untersuchungen haben diese Ansicht bestätigt. Nach der von H. S. TAYLOR²⁾ begründeten Lehre vom Ablauf der Katalyse an den durch Lage und Energie bevorzugten aktiven Zentren vermehrt also der Verstärker deren Zahl und schützt sie vor der Sinterung bei Gebrauch oder Erhitzung.

Demgegenüber hat CASSEL³⁾ auf eine ganz andere Deutungsmöglichkeit der Verstärkung hingewiesen, die dahin geht, dass die eine Komponente des Katalysators den einen Ausgangsstoff, die andere den anderen selektiv adsorbiert, und beide Adsorbate dann bei ihrer zweidimensionalen Wärmebewegung (VOLMER) in der Korngrenzlinie zusammentreffen und reagieren. HINSHELWOOD⁴⁾ möchte diesen Effekt von der echten Verstärkung getrennt wissen und meint daher: „Es

¹⁾ A. MITTASCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 26. 1926. A. MITTASCH und W. FRANKENBURGER, Z. Elektrochem. **35**, 924. 1929. A. MITTASCH, Vortrag vor der Bunsengesellschaft 1930. ²⁾ H. S. TAYLOR, Pr. Roy. Soc. (A) **108**, 105. 1925. J. physical Chem. **30**, 145. 1926. H. S. TAYLOR und G. KISTIAKOWSKY, Z. physikal. Ch. **125**, 341. 1927. ³⁾ H. CASSEL, Naturw. **14**, 103. 1926. ⁴⁾ C. N. HINSHELWOOD, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme, deutsch von E. PIETSCH und G. WILCKE, S. 182. Leipzig 1927.

wäre wünschenswert, Untersuchungen über die Promotorwirkung an Reaktionen anzustellen, die nur in der Zersetzung oder chemischen Umwandlung einer einzigen Substanz bestehen.“

Jedoch ist schon von verschiedenen Seiten, bereits von MITTASCH und TAYLOR selbst, darauf hingewiesen worden, dass die spezifische Wirksamkeit der Korngrenzlinien nicht in allen Fällen nur auf dieser Lokalisierung des Zusammentreffens der Komponenten, sondern oft auch auf einer spezifischen Energiewirkung beruhen kann. So hält BURK¹⁾ auch bei Zersetzungsreaktionen eine selektive Adsorption („multiple Adsorption“) der verschiedenen Teile derselben zu spaltenden Molekel an den zwei in der Korngrenze zusammenstossenden Komponenten des Kontakts für möglich und wirksam. In allgemeinerer Form hat WILLSTÄTTER²⁾ das Entstehen neuartiger Kraftfelder an den Berührungsstellen chemisch verschiedener Mischungsbestandteile unter dem Namen „Synergie“ auch für heterogene Katalysen vermutet. SCHWAB und PIETSCH haben diese energetische Auszeichnung der Korngrenzen als kinetisch zulässig³⁾ und als theoretisch und experimentell begründet⁴⁾ erwiesen.

Da nun bei Untersuchung einer Einstoffreaktion im Sinne HINSHELWOODS der CASSEL-Effekt offenbar ausgeschaltet ist, muss eine dann etwa noch auftretende Verstärkung entweder eine strukturelle im Sinne MITTASCHS und TAYLORS oder eine synergetische sein. Wir werden sehen, dass ein weiterer Gesichtspunkt auch diese beiden Mechanismen noch voneinander zu unterscheiden gestattet.

Wir wählten für unseren Zweck die Reaktion



die bisher nur an einigen Metallen untersucht wurde, und als Katalysatoren Metalloxyde, da von diesen anzunehmen war, dass sie vom Substrat nicht weiter verändert werden.

Apparatur und Arbeitsweise.

Die Apparatur ist in Fig. 1 dargestellt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde nach dem dynamischen Verfahren durch Überleiten über den erhitzten Katalysator und Analyse des Endgases bestimmt.

¹⁾ R. BURK, J. physical Chem. **30**, 1134. 1926. **32**, 1628. 1928. ²⁾ R. WILLSTÄTTER, Österr. Ch. Ztg. **32**, Nr. 13. 1929. Faraday Lecture 1927. ³⁾ G.-M. SCHWAB und E. PIETSCH, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 385. 1928. ⁴⁾ G.-M. SCHWAB und E. PIETSCH, Z. Elektrochem. **35**, 573. 1929.

Vorgereinigtes Stickoxydul wurde einer Stahlflasche A^1) entnommen und in den Ausfriergefäßen B_1 und B_2 mit Sicherheitsmanometer C fraktioniert. Mit dem Reingas (0.5% unkondensierbare Verunreinigungen) wurde ein Gasometer D gefüllt, der gesättigte Kochsalzlösung als Sperrflüssigkeit enthielt. Dieser Gasometer besaß folgende Einrichtung zur Herstellung konstanter Ausströmungsgeschwindigkeit: Aus einer MARIOTTESchen Flasche E tropfte durch einen Heber (siehe Fig. 1) Kochsalzlösung mit regulierbarer Geschwindigkeit in einen gegen die Luft offenen Zylinder F . Sobald der Niveauunterschied zwischen F und D gerade zur Überwindung der Strömungswiderstände

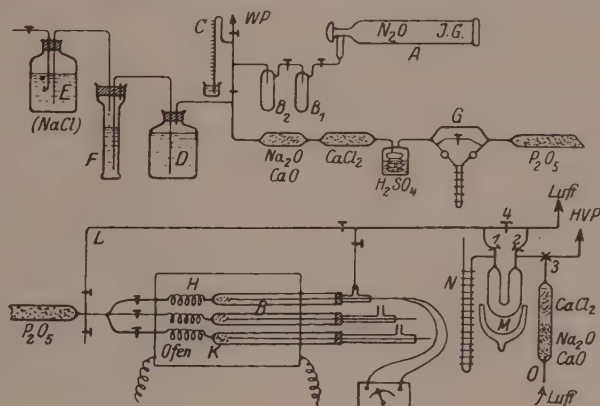


Fig. 1.

in der weiteren Apparatur ausreichte, trat das Gas aus D mit einer der Tropfgeschwindigkeit volumenmässig gleichen Strömungsgeschwindigkeit aus. Es strömte durch ein Rohr mit Natronkalk, eines mit Calciumchlorid und eine Waschflasche mit Schwefelsäure in den RIESENFELDSchen Strömungsmesser G , der, mit Schwefelsäure besetzt, bei der durchweg angewandten Geschwindigkeit von $10 \text{ cm}^3/\text{Min.}$ einen Ausschlag von 26 mm zeigte. Nach weiterer Trocknung durch Phosphor-(5)-oxyd trat das Stickoxydul in den elektrischen Ofen H ein, dessen Temperatur von Hand auf $\pm 2^\circ$ konstant erhalten werden konnte. Im Ofen lagen, abwechselnd in den Gasstrom einschaltbar, drei Kontaktrohren J aus Supremaxglas. Dadurch konnten

¹⁾ Der I. G. Farbenindustrie AG., Werk Höchst, danken wir herzlich für deren Überlassung.

abwechselnd jeweils drei Katalysatoren von genau gleicher thermischer Vorgeschichte vergleichend untersucht werden. Die Röhren bestanden aus einer engen Vorheizspirale und einem etwa 10 mm weiten Teil, der den Kontakt *K* von 2 cm Schichtdicke und das mit Schutzrohr in ihn eingeführte Thermoelement *Cu*—Konstantan aufnahm. Je eine der drei Kontaktrohren oder die Umleitung *L* (zur Analyse des Ausgangsgases) konnten an die Analysenapparatur angeschlossen werden.

Das Prinzip der Analyse der erhaltenen Stickoxydul-Stickstoff-Sauerstoffgemische war, das Stickoxydul auszufrieren, die Zersetzungsprodukte abzupumpen und dann den Partialdruck des Stickoxyduls bei 0° C manometrisch zu messen. Zu diesem Zweck wurde das Gemisch durch das zunächst gänzlich auf 0° C gehaltene U-Rohr mit engen Hälsen etwa 20 Minuten durchgeleitet, nach welcher Zeit seine Zusammensetzung sicher der hinter dem Kontakt gleich war (das Volumen von *M* betrug etwa 15 cm³). Dabei waren Hahn 1 und 2 geöffnet, 4 und der Dreiweghahn 3 geschlossen. Dann wurde nach Schliessen von 1 und 2 und Öffnen von 4 (um den Gasstrom am Kontakt nicht zu unterbrechen) *M* in flüssige Luft¹⁾ ganz eingetaucht. War das offene Quecksilbermanometer *N* zur Ruhe gekommen und somit die Kondensation beendet, so wurde *M* durch Drehen von 4 auf Hochvakuum ausgepumpt. Hiernach wurde *M* wieder auf 0° C gebracht und nach Verdampfung der sich einstellende Druck abgelesen. Vor der nächsten Analyse wurde das U-Rohr wieder auf Hochvakuum gepumpt und Luft bis Atmosphärendruck durch das Natronkalk-Calciumchloridrohr *O* über 3 eingelassen.

Der Gehalt des Endgases an Stickoxydul, $1 - \alpha$, berechnet sich dann nach der Gleichung:

$$1 - \alpha = \frac{p - 3\pi}{B} (1.02 + 0.000071 p);$$

B ist der Barometerdruck, p_{mm} der abgelesene Druck des Stickoxyduls, $3\pi_{mm}$ der auf 0° C umgerechnete Restdruck, der beim Auspumpen bisweilen in *M* verblieb. Die Zahlenfaktoren enthalten die Korrekturen für den druckvariablen schädlichen Raum des kapillaren Manometers *N*.

In dieser Weise wurden für jeden Katalysator etwa 10 bis 20 Messungen bei verschiedenen Temperaturen von sehr geringer bis zu fast völliger Zersetzung ausgeführt.

¹⁾ Der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen danken wir herzlich für deren Überlassung.

Die Katalysatoren.

Es wurden verwandt: Kupferoxyd (Merck pro analysi), Zinkoxyd (Merck pro analysi), Titanoxyd (Merck), Aluminiumoxyd (Merck, anhydricum purissimum), Magnesiumoxyd (Merck pro analysi), Chrom-(3)-oxyd (anhydricum). Aus diesen Präparaten wurden die Katalysatoren durch Körnen, um einen gleichmässigen Gasdurchtritt zu erreichen, wie folgt hergestellt:

a) Die Reinoxide. Die pulverförmigen Ausgangsmaterialien wurden mit Wasser oder 25 % igem Alkohol zu einer Paste angerührt und diese durch ein blankes Kupferdrahtnetz von etwa 1 mm Maschenweite gedrückt. Nach dem Trocknen konnte das Material vom Drahtnetz in Form kleiner Würstchen von 1 bis 2 mm Länge abgestreift werden, die durch Aussieben vom feinen Pulver getrennt wurden. Die so erhaltenen Katalysatoren wurden für die Vorversuche auf 450° C, für die Hauptversuche teils auf 450°, teils im Stickoxydstrom auf etwa 650° C mehrere Stunden erhitzt (siehe weiter unten).

b) Die Mischungen. Zum Vergleich mit den Reinoxiden sollten möglichst Mischungen hergestellt werden, deren Oberflächen sich aus den Komponenten in bekanntem Verhältnis zusammensetzen. Dies ist streng nicht ohne Messung der spezifischen Oberflächen erreichbar. Indes ist für die spätere Diskussion in den Hauptpunkten mehr die Reihenfolge wichtig. Um eine Näherung zu gewinnen, wurden die Mischungen nicht nach Gewichten, sondern nach „Schüttvolumina“ hergestellt, d. h. die angegebenen Prozentgehalte beziehen sich auf die Verhältnisse der Räume, die die aufgeschütteten pulverförmigen Komponenten im Messzylinder einnahmen. Nach Feststellung der mittleren „Schüttdichten“ der Komponenten wurden die Mischungen dann durch Einwägen im entsprechenden Gewichtsverhältnis gewonnen. Die so angesetzten binären Pulvergemische wurden durch eintägiges langsames Umwälzen in verschlossenen Flaschen (um die Oberflächen nicht durch Verreiben zu verändern) durchgemischt und dann in derselben Weise, wie die Reinoxide, gekörnt und weiterbehandelt („Pulvermischungen“). Zum Vergleich wurden auch „Körnermischungen“ aus schon gekörnten Reinoxiden durch leichtes Schütteln hergestellt.

Vorversuche.

Um einen Überblick über das noch unbekannte Gebiet zu gewinnen, wurden zunächst die auf 450° C vorerhitzten Reinoxide und

ihre hälftigen Pulvermischungen untersucht. Bei diesen ersten Versuchen wurde der Zersetzungsgrad nicht nach der oben angegebenen Methode bestimmt, sondern durch Vergleich des Partialdruckes der Zersetzungsprodukte bei der Temperatur flüssigen Sauerstoffs mit dem einer auf gleiche Temperatur gekühlten Luftfüllung in *M*. Da dieses Verfahren bedeutend ungenauer ist und ausserdem die Katalysatoren nicht völlig stabilisiert waren (siehe weiter unten), so beanspruchen diese Versuche bei weitem nicht die Genauigkeit der später mitzuteilenden. Immerhin geben sie einen ersten Überblick und seien daher im folgenden halbquantitativ mitgeteilt und ausgewertet.

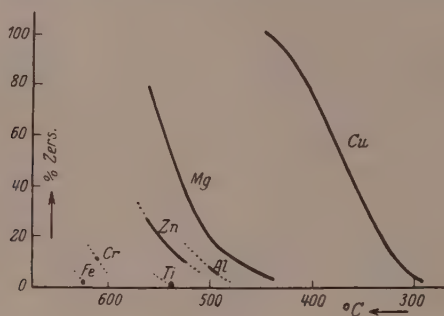


Fig. 2.

Fig. 2 zeigt für die untersuchten Reinoxide den Zersetzungsgrad bei 10 cm³/Min. Stickoxydul als Funktion der Temperatur. Die katalytische Wirksamkeit fällt demnach in der Reihenfolge:



Kupferoxyd erweist sich als recht überlegener Katalysator schon bei 300° C, während Chrom-(3)-oxyd und interessanterweise Eisen-(3)-oxyd fast gar nicht wirken. Es sei bemerkt, dass der homogene Zerfall nach HUNTER¹⁾ bei etwa 700° merklich wird.

Die Kurven der binären Mischungen seien hier nicht wiedergegeben; sie unterscheiden sich von den nach der Mischungsregel berechneten wie folgt:

Additiv verhalten sich die Gemenge der basischen weissen Oxyde: $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{ZnO}-\text{MgO}$ (letzteres geringe Abschwächung, siehe auch weiter unten). Stark abgeschwächt, bis fast

¹⁾ M. HUNTER, Z. physikal. Ch. **53**, 441. 1905.

zur Wirkung reinen Chromoxyds, sind die Mischungen: $\text{CuO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ und $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$. Die Vermutung, dass hier in der oxydierenden Atmosphäre zerfallenden Stickoxyduls oberflächlich Chromate entstehen, konnte, wenigstens bei der letztgenannten Mischung, analytisch bestätigt werden. Eine Verstärkung zeigt das Gemisch $\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ und noch wesentlich deutlicher die Mischungen $\text{CuO}-\text{ZnO}$ und $\text{CuO}-\text{MgO}$.

Zur Auswertung der Hauptversuche.

Auf Grund der Ergebnisse der Vorversuche wurde beschlossen, nach der genauen Methode die drei Oxyde von Kupfer, Zink und Magnesium sowie je drei ihrer binären Mischungen vom Verhältnis 1:3, 2:2 und 3:1 eingehend zu untersuchen.

Die erhaltenen Kurven sind in ihrem Habitus und fast auch in ihrer Lage übereinstimmend mit denen in Fig. 1: Die dort voll durchgemessene Kurve für Kupferoxyd zeigt z. B. diesen Habitus deutlich. Im unteren Teil der Kurven, bei geringer Zersetzung, also fast unveränderter Konzentration, haben wir eine gegen die Temperaturachse konvexe Krümmung, die dem exponentiellen Temperaturanstieg der Geschwindigkeit entspricht. Bei hohen Umsetzungen, also stark umsatzvariabler Restkonzentration dagegen macht sich der auftretende „Mangel“ an Stickoxydul dahin geltend, dass eine Verringerung des Umsatzes (der ja nicht über 100% steigen kann) eintritt und die Kurve deshalb abbiegt und sich asymptotisch 100% nähert. [Das Bild ist ganz analog den bekannten Ausbeutediagrammen für Gasgleichgewichte¹⁾, bei denen auch der untere Teil der Kurven durch die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts konvex und der obere durch einen Massenwirkungseffekt konkav wird.]

Wenn man, wie zur Verifizierung der ARRHENIUSschen Gleichung üblich, die Geschwindigkeit v bzw. den ihr proportionalen Umsatz $\alpha = \frac{v}{s}$ (s die Strömungsgeschwindigkeit) logarithmisch gegen die reziproke absolute Temperatur aufträgt, wird man nach obigem erwarten, dass der untere Teil der Kurven auf diese Weise zu einer Geraden wird²⁾. Fig. 3 zeigt für die Messungen an Kupferoxyd und an Zink-

¹⁾ Siehe z. B. H. Ost, Lehrb. d. chem. Technologie, 13. Aufl., S. 76. Leipzig 1923.

²⁾ Ein für diese in der physikalischen Chemie so häufige Auftragung geeignetes logarithmisch-hyperbolisches Koordinatenpapier erzeugt auf Veranlassung des einen von uns die Firma Schleicher & Schüll als Nr. 4021 $\frac{1}{2}$. Siehe auch SCHWAB, Z. angew. Ch. 43, 155. 1930.

oxyd als Beispielen, dass das erfüllt ist. Man könnte nun aus der Lage und Neigung dieses geradlinigen Teils Aktivität und Aktivierungswärme entnehmen.

Um aber die Sicherheit der Auswertung noch etwas zu erhöhen, erscheint es wünschenswert, auch die bei hohem Umsatz gemachten Beobachtungen, die auf dem gekrümmten Ast der logarithmischen

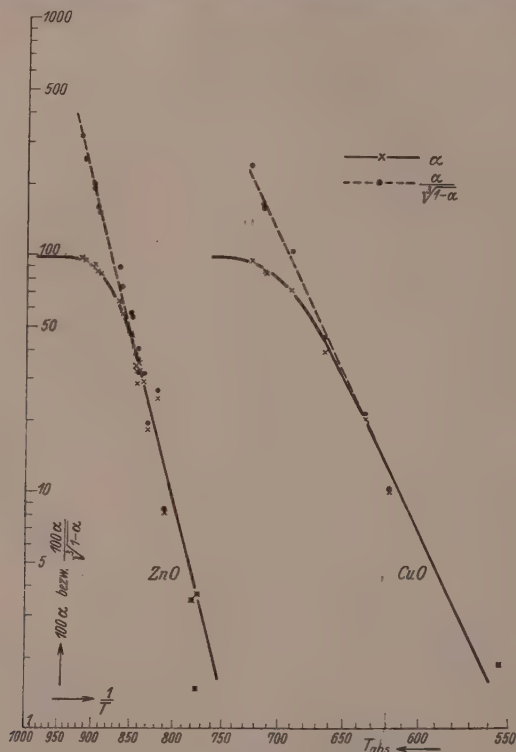


Fig. 3.

Kurven liegen, mit zu verwenden. Zu diesem Zweck müsste man statt der Konzentrationsvariablen Geschwindigkeit die Geschwindigkeitskonstanten in das Diagramm eintragen. Diese müssten nämlich auf der Verlängerung des geradlinigen Astes liegen. Es entsteht also die Aufgabe, aus der Geschwindigkeit die Konstante zu berechnen, d. h. die reaktionskinetische Konzentrationsfunktion zu formulieren.

Es wurde zunächst versucht, diese Funktion durch Konzentrationsvariation bei einer Temperatur direkt zu bestimmen. Da für diesen Zweck die dynamische Methode der statischen bekanntermassen unterlegen ist, führten diese Versuche nicht völlig zum Ziele. Verringert man nämlich die Strömungsgeschwindigkeit des Stickoxyduls wesentlich, so werden die Messfehler zu beträchtlich, steigert man sie, so wird wegen des vermehrten absoluten Umsatzes der Katalysator heiss geblasen. Beim Verdünnen (mit Stickstoff) hinwiederum werden die in der Analyse fassbaren Mengen Stickoxydul zu gering, um genau genug gemessen zu werden. Es konnte daher so nur ermittelt werden, dass die Reaktionsordnung kleiner als Eins ist.

Es wurde darum der Weg beschritten, die Reaktionsordnung aus den Temperaturkurven selbst zu entnehmen, d. h. es wurde diejenige Funktion von α aufgesucht, die es gestattet, den gesamten Verlauf durch eine Gerade darzustellen. Durch Probieren fanden wir, dass der Ausdruck

$$k = \frac{\alpha}{\sqrt[3]{1-\alpha}},$$

anstatt α aufgetragen, eine solche „Aufrichtung“ des gekrümmten Astes erreicht. In Fig. 3 sind die so umgerechneten Punkte eingetragen. Man sieht, dass für kleine α die Unterschiede verschwinden und dass andererseits jetzt alle Werte auf der verlängerten Geraden liegen. Das gilt nicht nur für die gezeichneten beiden Beispiele, sondern ohne jede systematische Abweichung für die sämtlichen gemessenen 15 Kurven (siehe Fig. 4 bis 8). Aus den so gewonnenen Geraden wurden in der Folge die Aktivitäten und Aktivierungswärmen entnommen. Hierin liegt keine Willkür, denn sowohl die unkorrigierten Umsätze unterhalb etwa 40 % als auch die reaktionskinetische Auswertung der grösseren Umsätze allein liefern ja je für sich, wenn auch auf schmälerer Basis, identische Werte.

Die vermutliche physikalische Bedeutung der empirisch gefundenen Interpolationsformel sei noch gestreift. Aus

$$k = \frac{\alpha}{\sqrt[3]{1-\alpha}} \quad \text{oder} \quad k' = \frac{\alpha s}{\sqrt[3]{1-\alpha}} = \frac{v}{\sqrt[3]{1-\alpha}}$$

folgt für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$v = k' \sqrt[3]{1-\alpha} = k'' \sqrt[3]{[N_2O]}.$$

Damit wird einerseits das Resultat der direkten kinetischen Versuche (Ordnung < 1), andererseits das Zurückbleiben der Geschwindigkeiten bei Stickoxydulmangel in Fig. 3 (Ordnung > 0) dargestellt. Die Abhängigkeit von der Konzentration hat somit die Gestalt der FREUNDLICHschen Adsorptionsisotherme. Dass die Geschwindigkeit hier nicht, wie fast immer¹⁾, durch eine LANGMUIRSche Isotherme mit definiertem Sättigungswert dargestellt wird, ist aus zwei Gründen verständlich. Einmal ist ja $1-\alpha$ nicht streng der durchschnittlichen Konzentration am Reaktionsort proportional, sondern erst der in der allerletzten Katalysatorzone, zum anderen wurde bei der Proportionalsetzung die Dilatation des Gases um maximal ein Drittel seines Endvolumens vernachlässigt. Mit dieser Einschränkung scheint das Resultat darauf hinzudeuten, dass das Substrat hier proportional seiner Adsorptionsdichte an den aktiven Bezirken zerfällt.

In der jetzt gewonnenen Darstellungsweise sollen nun die Messungen an den einzelnen Katalysatoren mitgeteilt und besprochen werden.

Die Reinoxide.

Fig. 4 zeigt die logarithmischen Geraden für die Oxyde des Kupfers, Zinks und Magnesiums. Die punktierten Geraden beziehen sich auf Präparate, die vor der Messung nur in Luft auf 450° erwärmt worden waren („ungeglüht“), die ausgezogenen auf dieselben Präparate, nachdem sie im Stickoxydulstrom etwa 5 Stunden bei 630°C geglüht worden waren. Für Zinkoxyd ergibt sich kein Unterschied. Das ungeglühte Magnesiumoxyd nimmt anscheinend bei der Temperatursteigerung im Gebrauch an Aktivität zu, um schliesslich bei 630°C diejenige des geglühten Oxyds zu erreichen, die dann beim Abwärtsmessen erhalten bleibt. Eine definierte Aktivierungswärme wird man daher wohl nur dem geglühten Oxyd zuschreiben dürfen. Anders liegen die Verhältnisse beim Kupferoxyd. Da hier selbst die höchste Messtemperatur der grösseren Wirksamkeit halber noch unter beiden Herstellungstemperaturen liegt, sind Aktivität und Aktivierungswärme für das geglühte und das ungeglühte Oxyd sinnvoll und bestimmbar. Man bemerkt, dass die beiden Geraden einander parallel sind, die Sinterung also die Aktivierungswärme der aktiven Zentren nicht verändert, dass die Gerade des geglühten Oxyds aber um 0.16 in dekadischen Logarithmen tiefer liegt, d. h. durch

¹⁾ Siehe z. B. G.-M. SCHWAB, *Ergebn. d. exakt. Naturw.* 7, 276. 1928.

Sintern die Aktivität um 31 % herabgesetzt worden ist. Im einzelnen haben die Konstanten der Gleichung

$$\ln k = \frac{-q}{RT} + B$$

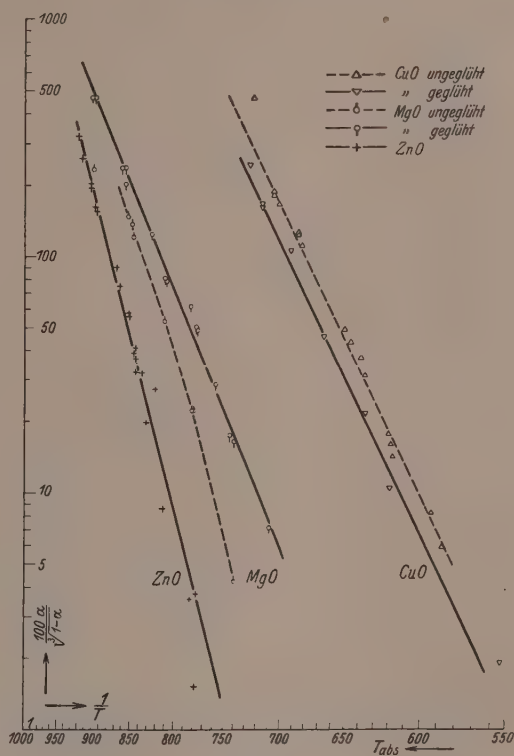


Fig. 4.

folgende Werte (Tabelle 1).

Tabelle 1.

Katalysator	q (kcal)	B
<i>CuO</i> ungeglüht.	24.0	22.5
<i>CuO</i> geglüht . .	24.0	22.1
<i>MgO</i> „ . .	28.1	22.0
<i>ZnO</i>	44.5	30.3

Zur Beurteilung der Genauigkeit der Zahlenwerte sei bemerkt: Die Ablesefehler in Druck und Temperatur treten zurück gegenüber den zufälligen Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeit, der Temperatur und der katalytischen Reaktion selbst. Die Fehlergrenze der Konstanten muss daher aus den Schwankungen der

Einzelpunkte um die Ausgleichsgrade bestimmt werden. Als grössten Wert für den mittleren Fehler erhält man so 0.4 kcal für die Aktivierungswärmen und 0.3 für die Aktivitätslogarithmen B . In Anbetracht des nur empirischen Charakters der benutzten Korrekturrechnung möchten wir jedoch den Aktivierungswärmen keine grössere Genauigkeit als ± 1 kcal zuschreiben¹⁾.

Das System Magnesiumoxyd—Zinkoxyd.

Fig. 5 enthält (punktiert) noch einmal die Geraden für gegluhtes Magnesiumoxyd und Zinkoxyd und (ausgezogen) diejenigen für die gegluhten Pulvermischungen:

25 % MgO	75 % ZnO
50 % MgO	50 % ZnO
75 % MgO	25 % ZnO.

Man sieht, dass die katalytische Wirksamkeit dieser Mischungen sich in der Reihenfolge ihrer Zusammensetzung zwischen die ihrer Komponenten einordnet. Vom Standpunkt der strengen Additivität aus sind für solche Misch-

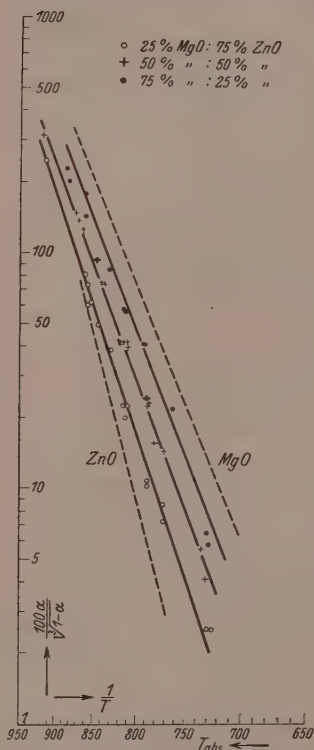


Fig. 5.

1) Es sei hier bemerkt, dass sich die verlängerten Geraden für Zinkoxyd und Magnesiumoxyd bei etwa 700° C, also nahe bei der Glühtemperatur, schneiden. Das würde der Theorie thermostabiler Aktivität [CREMER und SCHWAB, Z. physikal. Ch. (A) 144, 243. 1929] entsprechen. Jedoch kann auf diese Übereinstimmung, schon wegen des Herausfallens von Kupferoxyd, keinerlei Gewicht gelegt werden, wenn auch das letztere durch ein anderes λ_m [SCHWAB, Z. physikal. Ch. (B) 5, 406. 1929] bei der Anwesenheit lockerer Elektronen in diesem gefärbten Oxyd an sich deutbar wäre (siehe auch S. 286).

katalysatoren eigentlich keine ganz geraden Linien zu erwarten. Vielmehr sollte z. B. die Linie für das hälftige Gemisch bei tiefen Temperaturen, wo die weniger wirksame Komponente noch nicht merklich in Aktion tritt, parallel und um $\log 2$ verschoben unter der der wirksameren Komponente verlaufen, um erst bei hohen Temperaturen steiler zu werden und schliesslich mit einer zwischen denen der Komponenten liegenden Neigung (Aktivierungswärme) in deren Schnittpunkt einzulaufen. Da aber die so zu erwartenden Krümmungen, wie leicht zu zeigen, sehr gering sind und innerhalb der Messfehler liegen, liefern die durch diese Punktscharen gebildeten Geraden bereits begründete Mittelwerte für die Konstanten q und B im fraglichen Temperaturintervall. Die Werte (ihre Fehlergrenzen siehe oben) sind die folgenden (Tabelle 2):

Tabelle 2.

Katalysator	q (kcal)	B
25 % MgO /75 % ZnO	34.2	24.5
50 % MgO /50 % ZnO	31.0	23.0
75 % MgO /25 % ZnO	29.6	22.6

Insofern diese Werte der Reihe nach zwischen denen der Komponenten liegen (siehe Tabelle 1), ist die Erwartung der Additivität bestätigt (näheres siehe S. 281f.).

Das System Zinkoxyd—Kupferoxyd.

Fig. 6 enthält (punktiert) wieder die Geraden für Zinkoxyd und geblühtes und ungeblühtes Kupferoxyd. Die ausgezogenen Geraden sind wieder die der geblühten Pulvermischungen:

25 % ZnO	75 % CuO
50 % ZnO	50 % CuO
75 % ZnO	25 % CuO .

Tabelle 3.

Katalysator	q (kcal)	B
25 % ZnO /75 % CuO	23.0	21.5
50 % ZnO /50 % CuO	24.4	22.2
75 % ZnO /25 % CuO		

Die Punkte für die beiden letztgenannten Mischungen liegen so eng beieinander, dass sie durch eine einzige Gerade wiedergegeben werden. Die Gründe hierfür werden später (S. 282) erörtert. Die Konstanten haben hier die Werte (siehe Tabelle 3).

Die Gerade für die kupferreichste Mischung liegt bereits oberhalb der des geglühten Kupferoxyds, überschreitet also erst recht die Addi-

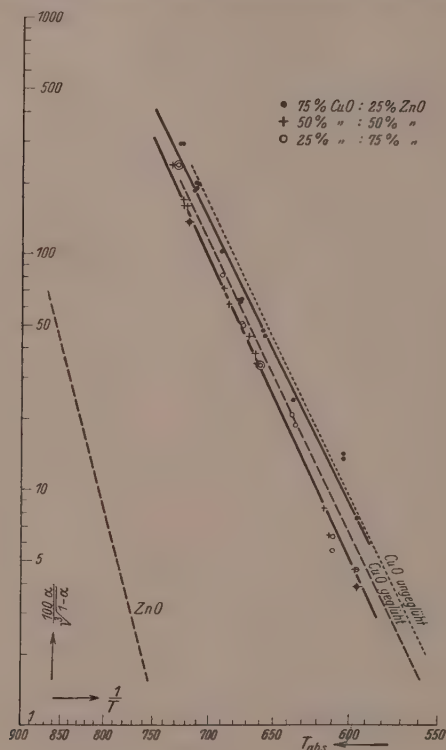


Fig. 6.

tivität, so dass wir hier in Bestätigung der Vorversuche mit einer Verstärkung zu tun haben. Sie zeigt ausserdem eine vielleicht gerade ausserhalb der Fehlergrenzen erniedrigte Aktivierungswärme gegenüber Kupferoxyd. Die beiden anderen Mischungen liegen wieder zwischen den Komponenten (näheres siehe S. 282f.).

Das System Magnesiumoxyd—Kupferoxyd.

In Fig. 7 sind in derselben Weise wie bei Zinkoxyd—Kupferoxyd wieder die Geraden der Komponenten und die der geglühten Pulvermischungen:

25 % MgO	75 % CuO
50 % MgO	50 % CuO
75 % MgO	25 % CuO

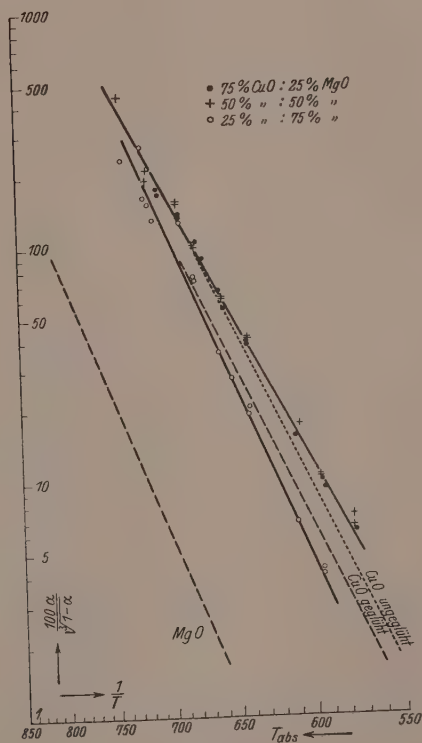


Fig. 7.

ingezeichnet. Die beiden Geraden für die kupferreicheren Mischungen fallen zusammen. Die q - und B -Werte sind in Tabelle 4 enthalten.

Die Wirksamkeit der beiden kupferreichen Mischungen überschreitet hier sogar die des aktiveren ungeglühten Kupferoxyds, was

wiederum Verstärkung bedeutet. Ihre Aktivierungswärme ist bemerkenswert stark erniedrigt (näheres siehe S. 283 und 286).

Tabelle 4.

Katalysator	q (kcal)	B
25% MgO /75% CuO	21.6	20.7
50% MgO /50% CuO		
75% MgO /25% CuO	26.8	24.1

Die Körnermischungen.

Um zu prüfen, ob etwa analog den Beobachtungen BRODES¹⁾ im homogenen System die gefundenen Verstärkungen dadurch zustande

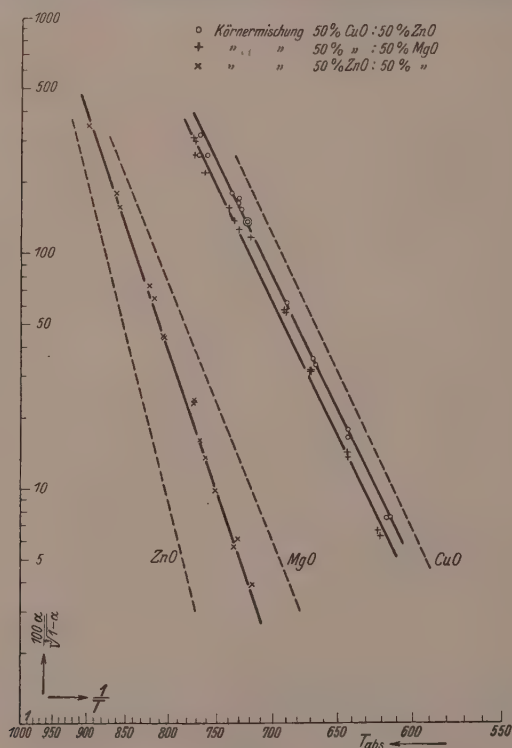


Fig. 8.

¹⁾ J. BRODE, Z. physikal. Ch. 37, 257. 1901.

kommen, dass z. B. ein am Kupferoxyd entstehender Zwischenstoff nur dann zerfällt, wenn er (über den Gasraum) auf Magnesiumoxyd stösst, oder ob vielmehr eine spezifische Wirkung der Berührungsstellen vorliegt, wurden auch solche Mischungen untersucht, die sicherlich extrem wenig Berührungsstellen besitzen, nämlich Mischungen ganzer Körner der Komponenten, sogenannte Körnermischungen.

Es wurden die drei binären Mischungen der drei Oxyde zu gleichen Schüttvolumenteilen (50 %) untersucht. Sie waren gleichfalls bei 630° vorbehandelt. Fig. 8 enthält ihre Geschwindigkeits-Temperatur-Kurven neben denen der geglühten Komponenten. Hier soll auf die Berechnung der mittleren Aktivierungswärmen und Aktivitäten verzichtet werden. Wir beschränken uns auf die Feststellung, dass die Geraden dieser Mischungen im Gegensatz zu den Pulvermischungen mit den berechneten additiven Kurven sehr gut zusammenfallen. Genauer wird dies sogleich in Fig. 9 gezeigt werden.

Aus diesem Ergebnis geht hervor, dass die Verstärkungen an die „direkte“ Berührung der Komponenten gebunden sind.

Besprechung der Ergebnisse.

1. Um die Abhängigkeit der Wirkung der Gemische von ihrer Zusammensetzung besser übersehen zu können, sei die Fig. 9 gezeichnet. In ihren drei Teilen ist jeweils Abszisse die Zusammensetzung der Mischung (Oberflächenbruch), Ordinaten sind die Geschwindigkeitskonstanten selbst, also die Numeri der in den Fig. 4 bis 8 eingezeichneten Ordinaten, und zwar bei je drei um je 50° verschiedenen Temperaturen. Sie sind ausgedrückt in der Konstante des jeweils wirksameren Oxyds als Einheit.

In dieser Darstellung drücken die geraden Verbindungslinien der Punkte für die Reinoxide die berechnete Additivität aus. Wir sehen, dass die Körnermischungen (Kreise) einigermaßen auf diesen Linien liegen. (Da festgestellt wurde, dass beim mechanischen Mischen die Zinkoxydkörner etwas mit Kupferoxyd bestäubt werden, ist der kleine Überschuss über die Additivität bei dieser Körnermischung verständlich; die gleichfalls auftretende Bestäubung der Kupferoxydkörner mit dem schlecht katalysierenden Magnesiumoxyd hat naturgemäss keine analoge Wirkung.)

Wenn wir von den Pulvermischungen zunächst das System Zinkoxyd—Magnesiumoxyd betrachten, so zeigt sich, dass die Geschwindigkeit sich bei allen Temperaturen vom Zinkoxyd zum Magne-

siumoxyd monoton ändert. Ob der aus der Figur hervorgehende gelinde Abschwächungseffekt (Zurückbleiben hinter der Additivität) reell ist, kann wegen der Unsicherheit des wahren Oberflächenverhältnisses vielleicht nicht mit Sicherheit entschieden werden. Dagegen geht das Ausbleiben jeglicher Verstärkung natürlich mit voller Bestimmtheit aus den Messungen hervor.

Ein anderes Verhalten zeigt das System Zinkoxyd-Kupferoxyd. Hier ist ein grosser Überschuss über die Additivität und bei grossem Kupfergehalt sogar über das 100 % ige gegläute Kupferoxyd selbst hinaus vorhanden. Über die Natur dieses Verstärkereffekts gibt

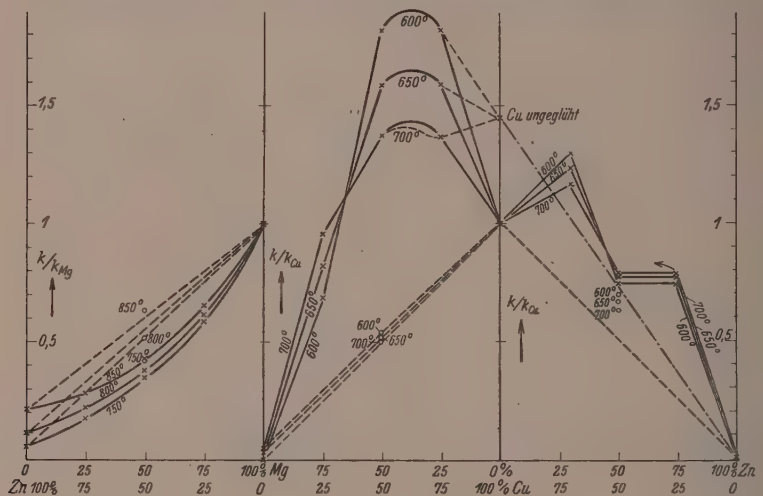


Fig. 9.

vielleicht folgende Tatsache Aufschluss: Bei der Kupferoxydabszisse ist ausser dem Wert Eins für gegläutes Kupferoxyd auch derjenige für ungeglühtes in Einheiten des ersteren (1.45) eingetragen. Die strichpunktierte Gerade zeigt nun, dass die Gemische mit 75 und 50 % Kupferoxyd sich beinahe wie additive Mischungen aus Zinkoxyd und ungesintertem Kupferoxyd verhalten. Bezüglich der herausfallenden Mischung mit 25 % Kupferoxyd zeigte sich beim Zerdrücken, dass diese Körner im Gegensatz zu allen anderen in ihrem Inneren noch zusammenhängende Zinkoxydklumpchen aufwiesen. Dadurch wird die Oberfläche naturgemäss kupferoxydreicher als angegeben, was sich auch in der Farbe bemerkbar macht. Der Punkt muss also wesentlich

nach der Kupferseite gerückt werden und kann recht wohl auch auf die strichpunktierte Gerade fallen.

Der Sinn dieser Erscheinung. — Verstärkung gegenüber gesinter-tem, Additivität gegenüber ungeglühtem Kupferoxyd — besteht offenbar darin, dass der Zuschlag des an sich bei den fraglichen Temperaturen noch nicht selbst katalysierenden Zinkoxyds die Sinterung des Kupferoxyds verhindert, d. h. im Sinne der strukturellen Verstärkung nach MITTASCH, TAYLOR u. a. die Zahl der Aktivzentren des Kupferoxyds vor einer thermischen Verminderung bewahrt.

Demgegenüber weist das Diagramm Magnesiumoxyd-Kupferoxyd zwischen 50 und 75 % Kupferoxyd ein hohes Maximum (bis 180 % des geglühten Kupferoxyds) auf. Dieses Maximum bleibt auch — wenigstens bei nicht zu hohen Temperaturen — bestehen, wenn wir (punktierte Kurven) die Werte nicht mit geglühtem, sondern mit ungeglühtem Kupferoxyd vergleichen. Ein solches Verhalten kann sichtlich auf keinen Fall mit einer nur strukturellen Verstärkung erklärt werden, wenn es auch wahrscheinlich ist, dass eine solche auch hier auftritt. Diese dürfte ja die Geschwindigkeit am reinen ungeglühten Kupferoxyd nicht einmal erreichen, geschweige denn überschreiten lassen. Wir müssen deshalb in diesem Falle, zum mindesten daneben, einen anderen Effekt, nämlich eine spezifische Wechselwirkung im Sinne der synergetischen Verstärkung annehmen.

2. Wir haben die bisherigen Schlüsse lediglich aus der Betrachtung der isothermen Geschwindigkeits-Zusammensetzungs-Kurven entnommen, wie solche ja von MITTASCH und seinen Mitarbeitern¹⁾ seit langem mit Erfolg ausgewertet wurden. Es erscheint aber aussichtsreich, ähnlich wie man die Katalyse selbst durch die Veränderungen der Aktivierungswärme zahlenmässig darstellen kann, auch die Verstärkung durch die auftretenden Veränderungen in Aktivität und Aktivierungswärme energetisch schärfer zu kennzeichnen. Unsere Messungen bei verschiedenen Temperaturen liefern uns für unser Beispiel das notwendige Material hierzu, und wir werden sehen, dass auf diesem unabhängigen Wege eine vollständige Bestätigung der soeben aus den Isothermen gezogenen Schlüsse zu erhalten ist.

Der gleiche Gesichtspunkt wurde bereits von BURK²⁾ angewandt, um die Synergie durch „multiple Adsorption“ für das Katalysatorpaar

¹⁾ Vgl. Anm. 1, S. 265.

²⁾ R. BURK, Pr. Nat. Acad. Washington 14, 601.

1928.

Platin—Wolfram nachzuweisen. Er vermutete eine verstärkende Wirkung der Korngrenzen auf den Ammoniakzerfall deshalb, weil Gründe vorliegen, dass Platin die Wasserstoffatome, Wolfram die Stickstoffatome des Ammoniaks vorwiegend anzieht. Er findet für die gemischte Oberfläche eine Aktivierungswärme von rund 35 kcal, und stellt somit gegenüber den Werten für Wolfram allein von 39 kcal und Platin allein von 140 kcal [HINSHELWOOD und BURK¹⁾] eine Erniedrigung fest. Wenn auch der Wert für Platin bei Abwesenheit sekundärer Komplikationen sich auf 44 kcal erniedrigt [SCHWAB und SCHMIDT²⁾], so bleibt das Resultat innerhalb dieser engeren Grenzen doch bestehen.

Für unseren Fall kann der Verlauf der Aktivierungswärmen, d. h. Temperaturkoeffizienten, zunächst qualitativ aus der relativen Lage der Isothermen verschiedener Temperatur in Fig. 9 ersehen werden. Da die Geschwindigkeitskonstanten stets in Einheiten der des wirksameren Oxyds aufgetragen sind, so liegen die Kurven höherer Temperatur höher als die niedrigerer Temperatur, wenn bei der betreffenden Zusammensetzung die Aktivierungswärme des Gemischs grösser als die des wirksameren Reinoxids ist, und umgekehrt. Unter diesem Gesichtspunkt ergibt sich folgendes:

Die Temperaturreihenfolge des Zinkoxyds, das eine grössere Aktivierungswärme aufweist als Magnesiumoxyd, wird durch alle Gemische dieser beiden Oxyde stetig beibehalten, d. h. die Aktivierungswärmen an den Mischungen liegen stets zwischen denen der Komponenten, wie es bei angenäherter Additivität auch zu erwarten steht.

Das Analoge gilt auch für die Mischungen Zinkoxyd—Kupferoxyd, solange sie 50 % Kupferoxyd nicht überschreiten. Dieses additive Verhalten der Aktivierungswärmen ist ja auch bei struktureller Verstärkung, d. h. Additivität gegenüber ungesintertem Kupferoxyd, immer noch zu verlangen. Bei 75 % Kupferoxyd allerdings zeigt sich bereits eine Überschneidung unter Umkehr der Temperaturreihenfolge. In Zusammenhang mit der Tatsache, dass dieses Gemisch die strichpunktierte Gerade der strukturellen Verstärkung auch in den Isothermen ein wenig überschreitet, könnte man daran denken, dass sich doch auch hier eine geringe synergetische Verstärkung überlagert; jedoch sind, wie schon S. 278 betont, beide Effekte so nahe der Fehlergrenze, dass dies mit Sicherheit nicht behauptet werden kann.

¹⁾ C. N. HINSHELWOOD und R. BURK, J. chem. Soc. London **127**, 1105. 1925.

²⁾ G.-M. SCHWAB und H. SCHMIDT, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 337. 1929.

Sehr deutlich werden dagegen diese Erscheinungen bei Magnesiumoxyd–Kupferoxyd. Während bei 75 % MgO die hohe Aktivierungswärme und damit die Reihenfolge des Magnesiumoxyds noch beibehalten ist, tritt dann bald (bei 35 % CuO) eine Überschneidung ein, und in dem scharfen Maximum der Wirkung zeigt sich der Temperaturkoeffizient sehr deutlich kleiner als beim Kupferoxyd. Damit hängt auch zusammen, dass bei höheren Temperaturen das Maximum sich verflacht, d. h. die Verstärkung zurückgeht, weil, wie aus Fig. 7 hervorgeht, dann das steilere Kupferoxyd gegen die flachere Mischung allmählich an Geschwindigkeit aufholt.

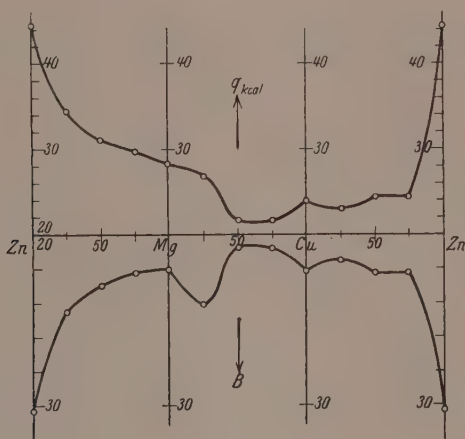


Fig. 10.

Dies sei zur Diskussion der relativen Lage der Isothermen zueinander gesagt. Schärfer gehen die Zusammenhänge zwischen Verstärkungsmechanismus und Aktivierungswärme aus der Fig. 10 hervor, in der die Werte aus Tabelle 1 bis 4 für die Aktivierungswärmen nach oben gegen die Zusammensetzung der Katalysatoren aufgetragen sind. Im System Zinkoxyd–Magnesiumoxyd sehen wir ganz das Verhalten, das bei ungefährender Additivität der Geschwindigkeiten zu erwarten ist: Die Aktivierungswärmen liegen auf einer monotonen Kurve zwischen denen der Komponenten, und näher an der des wirksameren Magnesiumoxyds (siehe S. 277). Ein ähnliches Verhalten zeigen auch noch die Zinkoxyd–Kupferoxydkatalysatoren. Wenn wir von der, wie gesagt, etwas unsicheren Erniedrigung bei 25 % ZnO absehen, bleibt

auch hier der Wert der wirksameren Komponente fast erhalten, und zwar genauer als im vorigen Beispiel, weil der Unterschied in den Wirksamkeiten der Reinoxide grösser ist. Es wird eben hier praktisch nur die Katalyse an dem vor Sinterung bewahrten Kupferoxyd gemessen. Hingegen ist die Erniedrigung der Aktivierungswärme im Gebiet des Maximums der Geschwindigkeit bei dem System Kupferoxyd—Magnesiumoxyd sehr deutlich erkennbar und von den beiden anderen Fällen scharf unterschieden. Sie beträgt (siehe Tabelle 1 und 4) 2.4 kcal. Hier ist also tatsächlich ein neuer Katalysator entstanden, der auch gegenüber Kupferoxyd noch als solcher wirkt, d. h. einen Reaktionsweg über einen niedrigeren „Energieberg“ eröffnet. Als Ort dieses Reaktionsweges wird man nur die Korngrenzlinien zwischen beiden Komponenten ansehen können, die (Desorptionserleichterung kommt hier wegen fehlender Hemmung nicht in Frage) eine spezifische Feldwirkung auf adlineiertes Stickoxydul ausüben.

Die Erwartung, bei der Einstoffreaktion aus dem Studium der Aktivierungswärmen und ihrer Veränderlichkeit Aufschlüsse über die verschiedene Natur der Verstärkereffekte zu erhalten, scheint sich also durch die Übereinstimmung der so erhaltenen Ergebnisse mit denen isothermer Betrachtung bestätigt zu haben.

3. Eine solche Übereinstimmung der Aussagen von Isotherme und kinetischer Isochore wäre natürlich bei einer regellosen Veränderlichkeit der Aktivitäten von Kontakt zu Kontakt nicht möglich. Aus dem unteren Teil der Fig. 10, in dem nach unten die *B*-Konstanten, also die natürlichen Logarithmen der Aktivität, gegen die Zusammensetzung aufgetragen sind, geht jedoch hervor, dass deren Gang dem der Aktivierungswärmen äusserst ähnlich ist. Dies ist ein neuer Fall einer hierüber von CREMER¹⁾ kürzlich an zwei anderen Reaktionen gefundenen Regel. Es liegt innerhalb des Rahmens dieser Regel, dass, wie in den Fig. 4 bis 8 gefunden, die flacheren Geraden immer über den steileren liegen, was eben eine Verstärkung der Geschwindigkeit bei Verringerung der Aktivierungswärme gewährleistet. Die quantitative Beziehung eines gemeinsamen Schnittpunkts aller Geraden, wie sie von CREMER und SCHWAB²⁾ aufgestellt wurde, gilt jedoch hier nicht, wohl weil wir es nicht mit thermostabilen Oberflächen zu tun haben³⁾. Immerhin sind auch hier stets die energiereichsten Zentren

¹⁾ E. CREMER, Z. physikal. Ch. (A) 144, 231. 1929. ²⁾ E. CREMER und G.-M. SCHWAB, Z. physikal. Ch. (A) 144, 243. 1929. G.-M. SCHWAB, Z. physikal. Ch. (B) 5, 406. 1929. ³⁾ Siehe auch Anm. 1, S. 276.

mit kleinster Aktivierungswärme gleichzeitig die seltensten. Das ist in Übereinstimmung mit einer Ableitung CONSTABLES¹⁾, wonach eine derartige Energieverteilung, freilich ohne direkten Zusammenhang mit der Glühtemperatur, auch bei nicht im Gleichgewicht befindlichen Oberflächen möglich ist.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Apparatur beschrieben, in der nach der Strömungsmethode der Zerfall von Stickoxydul an verschiedenen Metalloxyden bei variierter Temperatur gemessen wird. Ihre Mischungen verhalten sich teils additiv, teils verstärkend. Chrom-(3)-oxyd wirkt vergiftend.

2. Es werden genauere Messungen an den Oxyden des Kupfers, Magnesiums und Zinks und binären Mischungen daraus ausgeführt. Diese ergeben:

a) Stickoxydul zerfällt wahrscheinlich proportional seiner Konzentration in einer mittelstark adsorbierten Schicht.

b) Durch Glühen wird die Aktivität des Kupferoxyds ohne Veränderung der Aktivierungswärme herabgesetzt. Die Geschwindigkeit sinkt in der Reihe: $\text{CuO} - \text{MgO} - \text{ZnO}$.

c) In Mischungen aus Zinkoxyd und Magnesiumoxyd ändern sich die Geschwindigkeit und die Aktivierungswärme monoton von einer Komponente zur anderen (Additivität).

d) In geglühten Mischungen aus Zinkoxyd und Kupferoxyd steigt die Geschwindigkeit mit steigendem Kupferoxydgehalt derart an, dass sie verstärkt ist bezogen auf geglühtes, aber etwa additiv bezogen auf ungeglühtes Kupferoxyd (Sinterungsverhinderung, strukturelle Verstärkung). In Übereinstimmung damit verhält sich die Aktivierungswärme analog zu c).

e) Geglühte Mischungen aus Kupferoxyd und Magnesiumoxyd zeigen ein scharfes Maximum der Wirkung, auch gegenüber ungeglühtem Kupferoxyd. Im Maximum ist die Aktivierungswärme merklich kleiner als die beider Komponenten. Daraus ist auf eine energetische Auszeichnung der Korngrenzen (synergetische Verstärkung) zu schließen.

f) Die Logarithmen der Aktivitäten zeigen einen sehr ähnlichen Gang wie die Aktivierungswärmen. Dies lässt sich theoretisch verständlich machen.

¹⁾ H. CONSTABLE, Pr. Roy. Soc. (A) 108, 355. 1925.

3. Durch Messung der Temperaturabhängigkeit können demnach die verschiedenen Arten der Verstärkerwirkung voneinander unterschieden werden.

Herr Geheimrat Prof. Dr. H. WIELAND als Direktor des Laboratoriums, die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen AG., Höllriegelskreuth, die I. G. Farbenindustrie, Werk Höchst, die Münchener Universitätsgesellschaft und die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft haben die Durchführung dieser Untersuchung durch freundliche Zuwendung von Mitteln, Materialien und Apparaten ermöglicht und unterstützt. Es ist uns eine angenehme Pflicht, allen Genannten hierfür an dieser Stelle herzlichst zu danken.

München, Chem. Laborat. der Bayer. Akad. der Wissensch.
Juni 1930.

Über die Lichtabsorption der Erdalkalihalogenide in wässrigen Lösungen.

Von

Hugh Diamond und Hans Fromherz.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 6. 30.)

Es wurden die Absorptionskurven der Erdalkalihalogenide in wässrigen Lösungen verschiedener Konzentration zwischen Sättigung und grosser Verdünnung durchgemessen. Es wurde hierbei analog wie bei den Alkalihalogeniden in einer früheren Arbeit 1. geprüft, ob die von verschiedenen Autoren im Gebiet $>250 \text{ m}\mu$ gefundenen Absorptionsmaxima den reinen Salzen zukommen oder von Verunreinigungen herrühren. Es wurde 2. systematisch die Konzentrationsabhängigkeit der Absorption und 3. die Veränderung der Jodidbande in Gegenwart von Fremdionen untersucht. Hieran wurden einige Bemerkungen zur Frage der Assoziation der Alkali- und Erdalkalihalogenide in wässriger Lösung angeschlossen.

I. Einleitung.

Die vorliegende Arbeit stellt eine Fortsetzung einer früheren Arbeit¹⁾ über die Lichtabsorption von Alkalihalogenidlösungen dar. Es konnten daselbst systematische Veränderungen der Absorption der Alkalihalogenide in Abhängigkeit von der Konzentration der beteiligten Ionen und in Abhängigkeit von nicht absorbierenden Fremdionen festgestellt werden. Dabei hatte es sich gezeigt, dass eine spezifische Wirkung nur den Anionen zukommt, dass dagegen die Alkaliionen anscheinend keinen merklichen individuellen Einfluss haben. Es lag daher nahe, die Untersuchung auch auf Lösungen der Halogenide mit zweiwertigem Kation, insbesondere auf die der Erdalkalihalogenide auszudehnen.

Über quantitative Messungen der Erdalkalihalogenide im entfernteren Ultraviolett liegt bisher nur eine Untersuchung von SCHEIBE²⁾ vor. Er konnte zeigen, dass in dem Intervall von grosser Verdünnung bis zu mässigen Konzentrationen die Absorptionskurven von MgJ_2 und SrJ_2 in wässriger Lösung mit den Absorptionskurven von LiJ

¹⁾ H. FROMHERZ und W. MENSCHICK, Z. physikal. Ch. (B) 7, 439. 1930. Im folgenden zitiert als (II). ²⁾ G. SCHEIBE, Z. Elektrochem. 34, 497. 1928.

und NaJ übereinstimmen, d. h. dass in diesem Intervall die Absorption des J^- -Ions unabhängig vom Kation ist.

Im Gebiet $>250\text{ m}\mu$ wurden die Absorptionskurven der Erdalkalihalogenide von verschiedenen Forschern untersucht, nämlich von POOL¹⁾, GETMAN²⁾, VITERBI³⁾ und v. KOCZKÁS⁴⁾. Danach sollen in den Absorptionskurven gewisse, für die verschiedenen Erdalkalihalogenide spezifische Maxima, allerdings nur von geringer Höhe, vorkommen, in gleicher Weise, wie solche von verschiedenen Autoren bei den Alkalihalogeniden gefunden wurden⁵⁾. Nun hatte unsere Untersuchung über die Alkalihalogenide⁶⁾ ergeben, dass diese Maxima im Gebiet $>250\text{ m}\mu$ auf Verunreinigungen zurückzuführen sind. Deshalb wurden auch bei den Erdalkalihalogeniden die betreffenden Maxima auf ihre Zugehörigkeit zu den reinen Salzen geprüft.

Zur Untersuchung kamen die Lösungen folgender Salze: $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$; $MgBr_2$, $CaBr_2$, $SrBr_2$, $BaBr_2$; MgJ_2 , CaJ_2 , SrJ_2 , BaJ_2 .

II. Herstellung der Salze und Lösungen.

Chloride. $MgCl_2$, $CaCl_2$: Mercks garantiert reine Reagentien.

$SrCl_2$ konnte als reines, wasserfreies Salz von früheren refraktometrischen Messungen übernommen werden, welche P. WULFF und A. HEIGL im hiesigen Laboratorium ausgeführt haben⁷⁾.

$BaCl_2$: de Haëns garantiert reines Reagens.

Diese Salze wurden ohne weitere Reinigung zur Herstellung der Lösungen verwendet.

Bromide. $MgBr_2$, $CaBr_2$, $SrBr_2$, $BaBr_2$. Aus den zu den Messungen verwendeten Erdalkalichloridlösungen wurden mit Na_2CO_3 (de Haëns reines Reagens) die entsprechenden Carbonate ausgefällt und bis zum Verschwinden der Chloridreaktion mit Wasser ausgewaschen. Die Carbonate wurden mit soviel konzentrierter HBr (Mercks garantiert reines Reagens) versetzt, dass nach der Beendigung der Reaktion noch ein Rest von Carbonat als Bodenkörper übrig blieb. Die noch gelöste Kohlensäure wurde im Vakuum ausgetrieben; hernach wurden die Bromidlösungen filtriert und eingedampft, die Bromide dreimal aus Wasser umkristallisiert.

¹⁾ G. M. POOL, Z. Physik **29**, 311. 1924. ²⁾ F. H. GETMAN, J. physical. Chem. **29**, 853. 1925. ³⁾ E. VITERBI, Gazz. **57**, 615. 1927. ⁴⁾ J. v. KOCZKÁS, Z. Physik **59**, 274. 1930. **61**, 545. 1930. ⁵⁾ Literaturangaben vgl. (II) S. 442.

⁶⁾ Vgl. (II) S. 461. ⁷⁾ Vgl. Dissertation von A. HEIGL, München 1929.

Jodide. Die Erdalkalicarbonate wurden, wie oben für die Herstellung der Bromide beschrieben ist, in konzentrierter HJ gelöst und filtriert; die Jodide wurden mehrmals umkristallisiert, mit Alkohol gewaschen und gut abgesaugt. Die letzten Spuren von Alkohol wurden im Vakuum entfernt. Die verwendete Jodwasserstofflösung wurde in gleicher Weise hergestellt, wie in der früheren Arbeit¹⁾ beschrieben wurde.

Lösungen. Für die Absorptionsmessungen wurden die Chloride und Bromide in möglichst wenig doppelt destilliertem Wasser gelöst und durch kurzes Evakuieren entgast. Die molare Konzentration der Lösungen wurde nachträglich bestimmt durch gravimetrische Halogenidanalyse einer abgewogenen Menge Lösung und Dichtebestimmung bei der während der Messung herrschenden Temperatur von 20° bis 21° C²⁾.

Die Jodidlösungen wurden in ähnlicher Weise hergestellt wie diejenigen der Chloride und der Bromide; sie mussten ausserdem noch zur Beseitigung der letzten Reste von störendem J_3^- in Gegenwart von Platinmohr katalytisch hydriert werden, wie es früher³⁾ beschrieben wurde. Die Konzentrationen wurden titrimetrisch nach den Angaben von KOLTHOFF⁴⁾ (KJO_3 -Methode) ermittelt.

Die verdünnteren Lösungen wurden aus den konzentrierten Ur-lösungen volumetrisch hergestellt.

Die Konzentration der Jodide in den Mischlösungen: Jodid mit Chlorid bzw. mit Fluorid oder mit $MgSO_4$ wurde nur annähernd bestimmt durch Abwägen kleiner Mengen von reinem (aber nicht ganz trockenem) KJ ⁵⁾ und Lösen desselben in den entsprechenden Halogenidlösungen im Messkolben. Eine genaue Konzentrationsbestimmung war für die betreffenden Messungen (vgl. S. 310) nicht erforderlich.

III. Messungen.

a) Vorbemerkungen.

Für die Absorptionsmessungen wurde die in früheren Arbeiten⁶⁾ beschriebene Anordnung verwendet. Der Extinktionskoeffizient k ist

¹⁾ (II), S. 444. ²⁾ Für die Konzentrationsberechnung vgl. H. FROMHERZ und W. MENSCHICK, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 1. 1929, S. 11. Diese Arbeit ist im folgenden mit (I) zitiert. ³⁾ (I), S. 9. ⁴⁾ J. M. KOLTHOFF, Die Massanalyse, II, S. 366. Berlin 1927. ⁵⁾ Für die Herstellung vgl. (I), S. 9. ⁶⁾ H. FROMHERZ, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 301. 1928, (I), S. 6.

definiert durch das BEER-LAMBERTSche Gesetz in der Form $\frac{J}{J_0} = 10^{-kcd}$,
 c = Konzentration in Äquivalent/Liter, d = Schichtdicke in Zentimeter.
 Die Fehlergrenze für den Extinktionskoeffizienten beträgt etwa
 2 bis 4 %.

In der Tabelle 1 sind die Konzentrationen der untersuchten
 Lösungen zusammengestellt.

Tabelle 1.

Salz	Konzentration	Graphisch dargestellt in
<i>MgCl</i> ₂	a) 8.207 Äquivalent/Liter	Fig. 1
<i>MgCl</i> ₂	b) 0.00883 "	" 1
<i>MgBr</i> ₂	a) 5.263 "	" 1
<i>MgBr</i> ₂	b) 2.865 "	" 1
<i>MgJ</i> ₂	a) 6.353 "	" 1
<i>MgJ</i> ₂	b) 2.531 "	" 1
<i>MgJ</i> ₂	c) 0.807 "	" 1
<i>MgJ</i> ₂	d) 0.0807 "	" 1
<i>CaCl</i> ₂	a) 10.468 "	" 2
<i>CaCl</i> ₂	b) 3.434 "	" 2
<i>CaCl</i> ₂	c) 1.293 "	" 2
<i>CaCl</i> ₂	d) 0.507 "	" 2
<i>CaCl</i> ₂	e) 0.0247 "	" 2
<i>CaBr</i> ₂	a) 6.974 "	" 2
<i>CaBr</i> ₂	b) 5.047 "	" 2
<i>CaBr</i> ₂	c) 2.253 "	" 2
<i>CaBr</i> ₂	d) 0.355 "	" 2
<i>CaBr</i> ₂	e) 0.0692 "	" 2
<i>CaJ</i> ₂	a) 6.750 "	" 2
<i>CaJ</i> ₂	b) 3.375 "	" 2
<i>CaJ</i> ₂	c) 1.215 "	" 2
<i>CaJ</i> ₂	d) 0.122 "	" 2
<i>SrCl</i> ₂	a) 5.951 "	" 3
<i>SrCl</i> ₂	b) 0.059 "	" 3
<i>SrBr</i> ₂	3.591 "	" 3
<i>SrJ</i> ₂	a) 7.316 "	" 3
<i>SrJ</i> ₂	b) 1.463 "	" 3
<i>BaCl</i> ₂	a) 3.037 "	" 4
<i>BaCl</i> ₂	b) 0.0302 "	" 4
<i>BaBr</i> ₂	3.797 "	" 4
<i>BaJ</i> ₂	a) 6.663 "	" 4
<i>BaJ</i> ₂	b) 1.066 "	" 4

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Salz	Konzentration		Graphisch dargestellt in
Mischlösungen mit Jodid			
$MgCl_2$	a)	$\left\{ \begin{array}{l} Cl \text{ 8.207 } \\ J \text{ 0.0311 } \end{array} \right.$ Äquivalent/Liter ..	} Fig. 5
$MgCl_2$	b)	$\left\{ \begin{array}{l} Cl \text{ 3.876 } \\ J \text{ 0.0117 } \end{array} \right.$..	
$CaCl_2$	a)	$\left\{ \begin{array}{l} Cl \text{ 10.466 } \\ J \text{ 0.0108 } \end{array} \right.$..	}
$CaCl_2$	b)	$\left\{ \begin{array}{l} Cl \text{ 5.233 } \\ J \text{ 0.0054 } \end{array} \right.$..	
$SrCl_2$		$\left\{ \begin{array}{l} Cl \text{ 5.951 } \\ J \text{ 0.0178 } \end{array} \right.$..	}
$BaCl_2$		$\left\{ \begin{array}{l} Cl \text{ 3.039 } \\ J \text{ 0.0128 } \end{array} \right.$..	
KF	a)	$\left\{ \begin{array}{l} F \text{ 6.478 } \\ J \text{ 0.0112 } \end{array} \right.$..	} Fig. 5
KF	b)	$\left\{ \begin{array}{l} F \text{ 2.591 } \\ J \text{ 0.0149 } \end{array} \right.$..	
KF	c)	$\left\{ \begin{array}{l} F \text{ 1.296 } \\ J \text{ 0.0113 } \end{array} \right.$..	}
$MgSO_4$	a)	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right.$ 5.35 ..	
$MgSO_4$	b)	$\left\{ \begin{array}{l} MgSO_4 \text{ 5.35 } \\ KJ \text{ 0.00660 } \end{array} \right.$..	} Fig. 5
$MgSO_4$	c)	$\left\{ \begin{array}{l} MgSO_4 \text{ 2.711 } \\ KJ \text{ 0.00334 } \end{array} \right.$..	

b) Die schwachen Absorptionsbanden im näheren Ultraviolett.

In den Kurven der Fig. 1 bis 4 sind im näheren Ultraviolett teils niedrige Maxima, teils Wendepunkte zu erkennen, die auf eine kleine Nebenbande hindeuten. Sie sind der Lage und Höhe nach zusammen mit den von anderen Autoren (vgl. S. 290) gefundenen in Tabelle 2 verzeichnet¹⁾.

Mit Ausnahme von $MgCl_2$ und $CaCl_2$ (vgl. jedoch Anmerkung 1, S. 299) besitzen die von uns gemessenen Salze schwache selektive Banden im näheren Ultraviolett, von ungefähr der gleichen Lage und Stärke wie ein Teil der Alkalihalogenide²⁾, nämlich etwa $1/100000$ der Stärke der hohen Banden im entfernten Ultraviolett.

¹⁾ Die von den verschiedenen Autoren angegebenen Werte für k sind auf ein Mol des Salzes bezogen; sie mussten also für die Tabelle 2 durch 2 dividiert werden, da bei uns die Konzentrationen wegen der Vergleichsmöglichkeit mit den Alkalihalogeniden in Äquivalent/Liter angegeben wurden. ²⁾ Vgl. (II), S. 450.

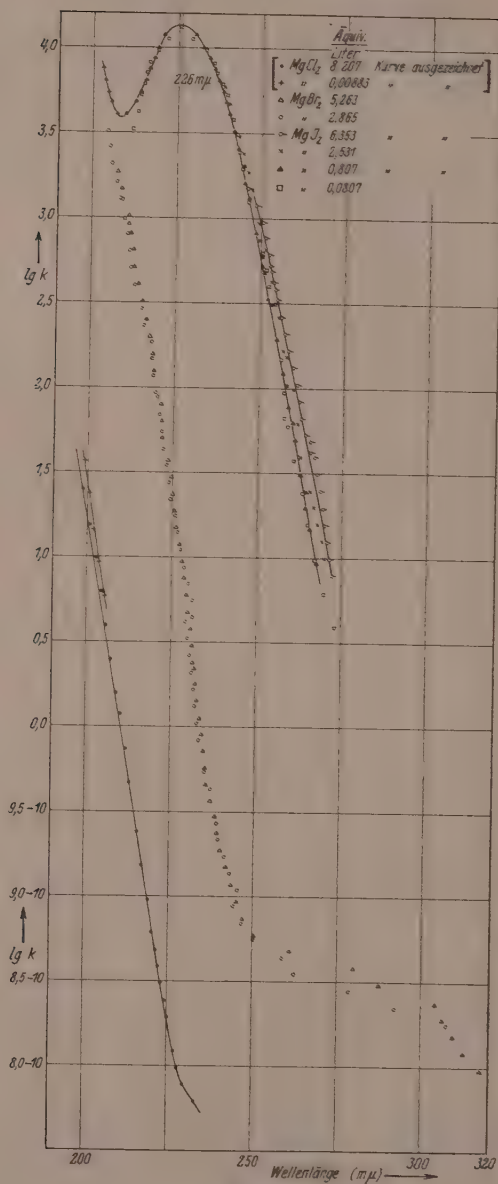


Fig. 1.

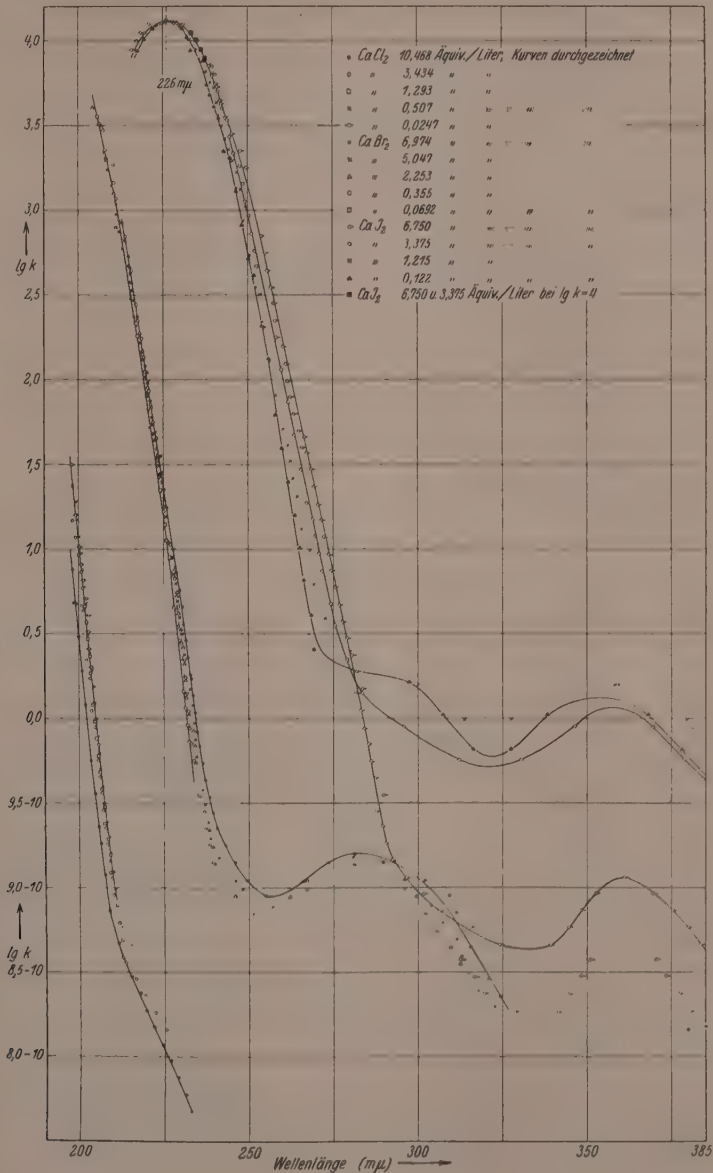


Fig. 2.

Tabelle 2.

Salz	Unsere Werte		POOL		GETMAN		VITERBI		V. KOCZKÁS	
	λ_{\max} in $m\mu$	$\log k_{\max}$	λ_{\max}	$\log k_{\max}$	λ_{\max}	$\log k_{\max}$	λ_{\max}	$\log k_{\max}$	λ_{\max}	$\log k_{\max}$
<i>MgCl</i> ₂	kein Maximum		270	8.15—10	274	8.4—10	—	—	275	8.7—10
<i>CaCl</i> ₂	kein Maximum		270	7.9—10	270	8.2—10	271.5	8.02—10	269.5	8.3—10
<i>SrCl</i> ₂	Wende- punkt									
	bei 270	8.4—10	272	7.85—10	270	8.45—10	266.5	8.01—10	270	8.5—10
<i>BaCl</i> ₂	265	8.7—10	258	8.0—10	bei 265 $m\mu$		262.5	8.98—10	269	8.7—10
					ist $\log k$ 8.8—10					
<i>MgBr</i> ₂	280	8.6—10								
<i>CaBr</i> ₂	281	9.15—10								
<i>SrBr</i> ₂	Wende- punkt									
	bei 275	8.65—10								
<i>BaBr</i> ₂	301	8.7—10								
<i>MgJ</i> ₂	nicht sehr tief gemessen									
<i>CaJ</i> ₂	360	8.7—10 bis +0.15								
<i>SrJ</i> ₂	360	8.45—10								
<i>BaJ</i> ₂	nicht sehr tief gemessen									

Da nach unseren früheren Ausführungen¹⁾ die höchsten Extinktionsmaxima anorganischer und organischer Verbindungen in der Regel bei $\log k \approx 4$ liegen, so deutet ein Maximum von der Höhe $\log k = -2$ bis -1 darauf hin, dass unsere Salze mit $1'_{1000}$ bis $1'_{100}$ Promille eines fremden Stoffs verunreinigt sind. Derartig geringe Verunreinigungen lassen sich natürlich auch bei sorgfältiger Anwendung der üblichen Reinigungsmethoden nicht ausschalten, wenn man nicht die Art der Verunreinigung kennt. Es geht daher auch nicht an, bei einer solchen Empfindlichkeit der Methode, aus dem Auftreten derartig kleiner Maxima Rückschlüsse auf Eigenschaften der untersuchten Substanz zu ziehen.

Die Bande der Jodide bei etwa 360 $m\mu$ gehört, wie schon anlässlich der Messung der Alkalihalogenide gezeigt wurde²⁾, dem J_2^- -Ion an, das durch Oxydation der Lösung bei Gegenwart von Spuren von Sauerstoff entsteht.

Über die Herkunft der niedrigen Banden bei den Bromiden lässt sich nichts aussagen. Vom Br_3^- -Ion dürften dieselben nicht herrühren, da dessen Maximum nach JOB³⁾ nicht bei 280 $m\mu$, sondern bei 264 $m\mu$

¹⁾ Vgl. (I), S. 36.²⁾ Vgl. (II), S. 452.³⁾ P. JOB, Ann. Chim. 9, 145. 1928.

Über die Lichtabsorption der Erdalkalihalogenide in wässrigen Lösungen. 297

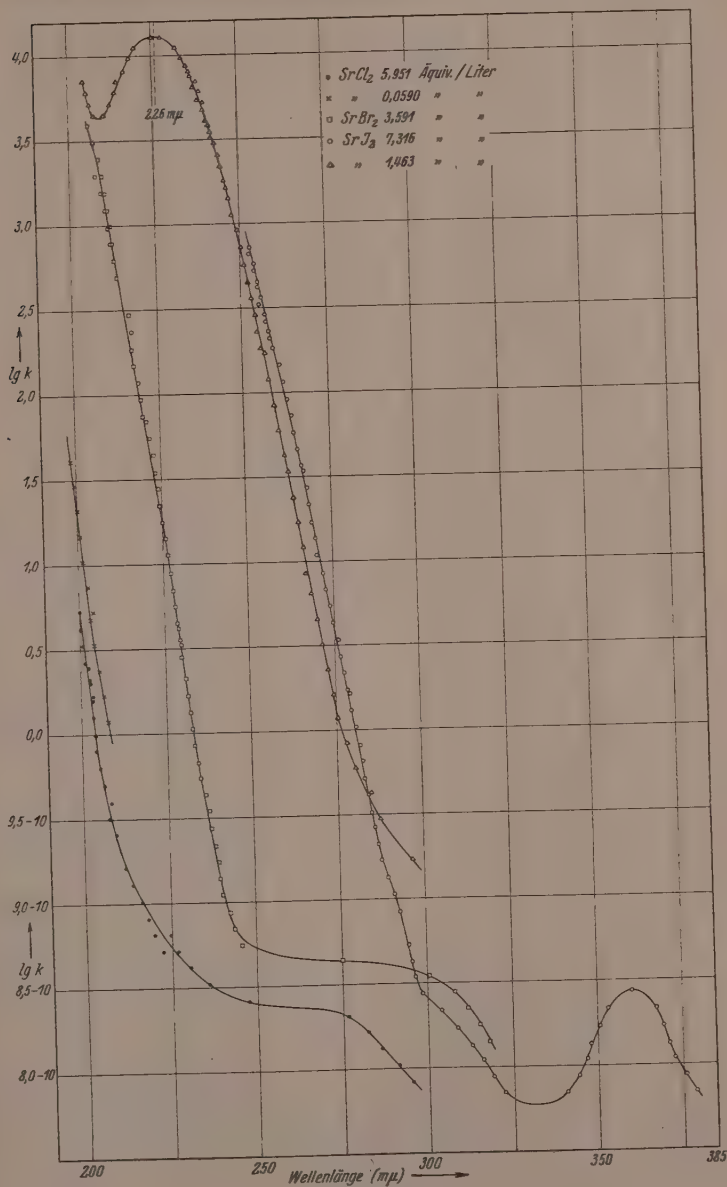


Fig. 3.

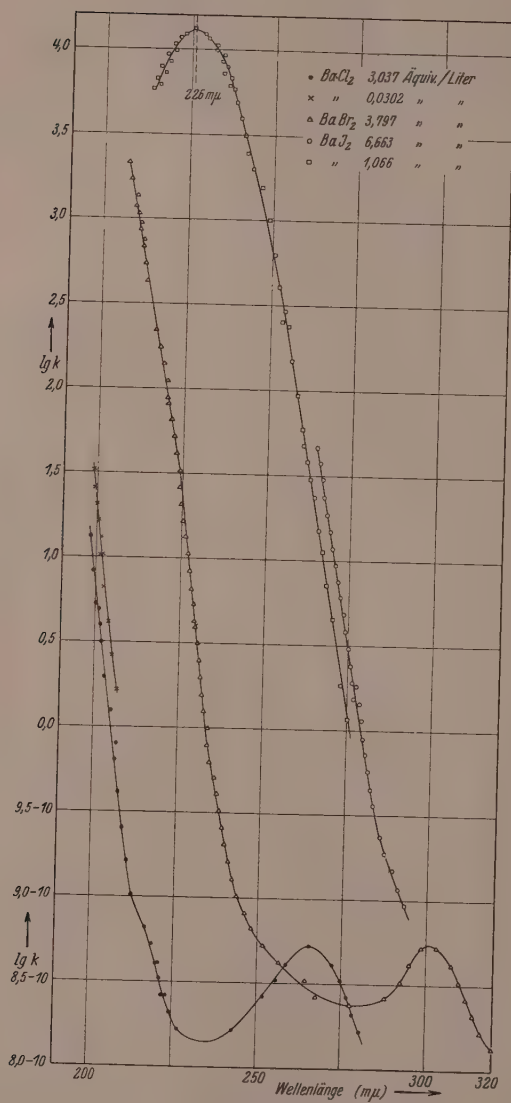


Fig. 4.

liegen soll. Um zu prüfen, ob vielleicht irgendein Assoziationsprodukt der Erdalkalibromide für die Banden verantwortlich ist, wurde die Bande von CaBr_2 -Lösung bei verschiedenen Konzentrationen (6·974, 5·047, 2·253 norm.) gemessen, ohne dass jedoch eine wesentliche Veränderung in der Höhe der Bande festgestellt werden konnte (vgl. Fig. 2). Wäre die Bande auf ein Assoziationsprodukt zurückzuführen, so wäre eine starke Abhängigkeit der Bandenhöhe von der Konzentration zu erwarten. Die Bande dürfte wohl ähnlich wie die kleine Jodidbande auf eine Verunreinigung zurückzuführen sein.

In gleicher Weise dürfte auch die schwache Bande der Chloride, die, wie Tabelle 2 zeigt, von verschiedenen Autoren gefunden wurde, einer Verunreinigung angehören. Darauf weisen schon die teilweise recht verschiedenen Werte für die Höhe der Maxima bei den verschiedenen Autoren hin, trotzdem die Messungen unter ziemlich den gleichen Bedingungen (fast gesättigte Lösungen) vorgenommen wurden; z. B. ist für SrCl_2 $\log k = 7.85-10$ bei POOL, dagegen ist $\log k = 8.5-10$ bei v. KOCZKÁS, d. h. das Verhältnis der Höhen ist 1:5. Aus Fig. 1 und 2 ist nun zu ersehen, dass bei MgCl_2 - und CaCl_2 -Lösungen auch bei den grössten Konzentrationen keine Andeutung einer Bande in dem fraglichen Gebiet¹⁾ zu erkennen ist. Hierdurch ist also einwandfrei der Beweis gegeben, dass die Bande bei etwa 270 $\text{m}\mu$ einer

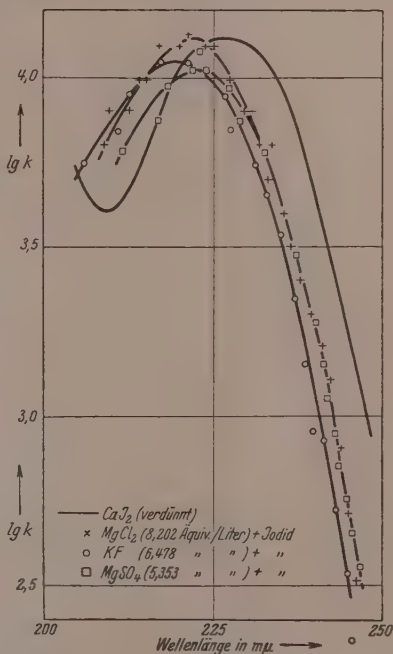


Fig. 5. Ultraviolettverschiebung der Jodionbande durch Fremdionen.

¹⁾ Die Kurve für CaCl_2 (Fig. 2 und 6) zeigt aber im Gebiet von 215 bis 240 $\text{m}\mu$, wo die Extinktion äusserst gering ist ($\log k = 7.5-10$ bis $8.5-10$), ein Abflachen nach längeren Wellen, das auf das Vorhandensein einer schwachen Absorptionsbande in diesem Gebiet hinweist; möglicherweise rührt sie von Cl_2^- her (vgl. S. 301); bei MgCl_2 ist die Absorption in diesem Gebiet wesentlich stärker; vgl. die Ausführungen S. 302.

Verunreinigung zukommt. In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde darauf hingewiesen, dass diese Verunreinigung möglicherweise in Spuren eines Benzolderivats besteht. Bei den $BaCl_2$ -Lösungen erhielten wir ein Maximum bei $265\text{ m}\mu$ (Fig. 6). Analog wie HANTZSCH²⁾ versuchten wir die Bande durch Schütteln mit ganz fein verteiltem Silber (sogenanntem molekularem Silber) zu entfernen. Tatsächlich verschwindet die Bande nach 24stündigem Schütteln, wie Fig. 6 zeigt;

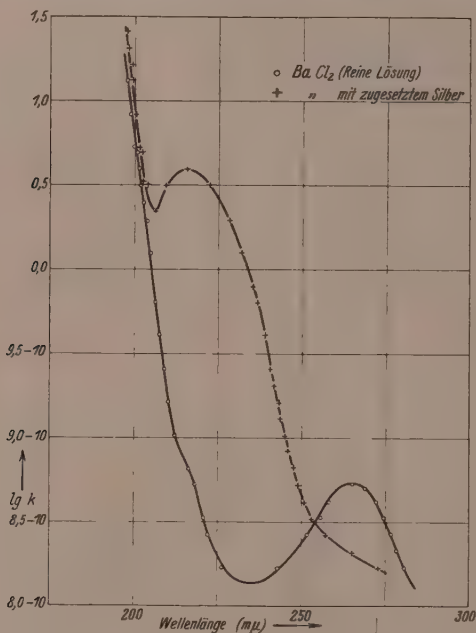


Fig. 6.

statt dessen erscheint eine neue Bande bei $216\text{ m}\mu$, das seiner Lage nach dem Absorptionsband des Komplexes $AgCl_2^-$ entspricht³⁾; es rührt davon her, dass dem feinverteilten Silber von seiner Darstellung her⁴⁾ noch etwas nicht reduziertes $AgCl$ anhaftete. Die auf diesen Versuch gegründete Vermutung, dass die Verunreinigung im $BaCl_2$ in irgendeinem Trihalogenidion (Cl_3^- , $ClBr_2^-$ und andere) be-

¹⁾ Vgl. (II), S. 452.

²⁾ A. HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1096. 1926.

³⁾ (I), S. 30.

⁴⁾ Siehe L. VANINO, Handb. präp. Chem. 3. Aufl. I. S. 522.

steht, bestätigte sich nicht. Wir gaben nämlich kleine Mengen von Cl_2 , Br_2 und J_2 zu der $BaCl_2$ - (und $CaCl_2$ -)Lösung und untersuchten hernach die Absorptionsspektren; aber, wie aus der folgenden Tabelle 3 zu ersehen ist, liegen die resultierenden Banden nicht bei 265 $m\mu$. Auch zugesetztes Na_2S und $BaCO_3$ gibt keine Absorption, die der Verunreinigung im $BaCl_2$ entsprechen könnte.

Tabelle 3.

Salzlösung	Zugefügt	Maximum
$CaCl_2$	Cl_2	233 $m\mu$
$BaCl_2$	Br_2	241 $m\mu$
$BaCl_2$	J_2	249 $m\mu$

Möglicherweise rührt aber die zu grosse Absorption von $CaCl_2$ und $MgCl_2$ in der Gegend von 230 $m\mu$ von Spuren von Cl_3^- her.

c) Die Veränderung der Absorptionskurven mit der Konzentration.

Die Erdalkalitionen in wässriger Lösung besitzen ebensowenig wie die Alkaliionen bei Wellenlängen $>180\ m\mu$ eine Eigenabsorption. Nach Messungen von SCHEIBE¹⁾ fallen nämlich die Absorptionskurven der Jodide von Li , Na , K , Mg und Sr in verdünnter wässriger Lösung zusammen. Auch Ca - und Ba -Ionen lassen nach LEY²⁾ oberhalb 180 $m\mu$ keine Eigenabsorption erkennen. Die gleichen Ergebnisse gehen auch aus den Messungen von v. HALBAN und EISENBRAND³⁾ an Nitraten hervor. Aus dem Verlauf der Dispersionskurven von festem $NaCl$ und KCl konnten HERZFELD und WOLF⁴⁾ schliessen, dass die ersten Eigenfrequenzen des Na - und K -Ions unterhalb 100 $m\mu$ liegen müssen.

Dementsprechend erhalten auch wir für die entsprechenden Alkali- und Erdalkalihalogenidlösungen in ganz verdünnter wässriger Lösung⁵⁾ übereinstimmende Absorptionskurven im Gebiet der hohen

¹⁾ G. SCHEIBE, Z. Elektrochem. **34**, 497. 1928. ²⁾ H. LEY und B. ARENDS, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 240. 1929. ³⁾ H. v. HALBAN und J. EISENBRAND, Z. physikal. Ch. **132**, 401, 433. 1928. Vgl. auch H. LEY, Handb. d. Physik **21**, Kap. 2, 58. 1929. ⁴⁾ K. F. HERZFELD und K. L. WOLF, Ann. Physik **78**, 35, 195. 1925. Siehe auch: K. L. WOLF und K. F. HERZFELD, Handb. d. Physik **20**, Kap. 10, 629. 1928. ⁵⁾ Die Grenzlage der Absorptionskurven für unendliche Verdünnung ist praktisch schon bei einer Konzentration $c=0.1$ norm. erreicht [vgl. (II), S. 453, Anmerkung 3)].

Absorptionsbanden für $\log k > 0.0$, wo Spuren absorbierender Verunreinigungen keinen Einfluss auf die Absorptionskurven haben.

Eine Ausnahme macht lediglich das $MgCl_2$ ¹⁾, dessen Absorptionskurve erst bei $\log k = 1.1$ in diejenige der übrigen Halogenide einmündet. Wie bei $CaCl_2$, das auch in diesem Wellenbereich eine, wenn auch wesentlich geringere Fremddabsorption aufweist (vgl. S. 299), ist diese Abweichung wohl auf eine Verunreinigung (vielleicht Cl_3) zurückzuführen; somit stellt die für $MgCl_2$ angegebene Kurve vermutlich nicht die Absorptionskurve von reiner $MgCl_2$ -Lösung dar (daher ist die Beschriftung für $MgCl_2$ in der Fig. 1 eingeklammert).

Um die Grösse der Verschiebung der Absorptionskurven als Funktion der Konzentration zu erhalten, wurde wie bei den Alkalihalogeniden (vgl. II, S. 453) für jede einzelne Lösung die Wellenlänge für verschiedene Werte von $\log k$ durch graphische oder durch numerische Mittelung festgestellt. Durch Vergleich mit den zugehörigen (etwa 0.1 norm., das heisst praktisch unendlich verdünnten) Lösungen konnten dann für verschiedene Werte von $\log k$ (0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0) die Differenzen zwischen den entsprechenden Wellenlängen gewonnen werden²⁾.

Der aus der Streuung der Messpunkte einer einzelnen Kurve resultierende mittlere spektrale Fehler der graphisch oder numerisch gemittelten Kurven betrug etwa 0.2 $m\mu$ für die einzelnen Kurven. Der mittlere Fehler für die Differenzen in λ ist also etwa 0.5 $m\mu$. Die

¹⁾ Wie durch Aufeinanderzeichnen der Kurven zu erkennen ist, ist auch bei der ganz verdünnten CaJ_2 -Lösung aus unbekannten Gründen der nach längeren Wellen abfallende Ast der Absorptionskurve gegenüber den übrigen Jodidkurven etwas ausserhalb der Fehlergrenze (0.5 $m\mu$, vgl. oben) — nämlich um 1 bis 2 $m\mu$ — nach Ultraviolett verlagert; die Lage des Maximums ist aber nicht verändert.

²⁾ Für die Bromide und für die Jodide, für welche nicht durchweg eine ganz verdünnte Lösung gemessen wurde, haben wir in diesem Fall als Bezugskurve die Absorptionskurve der verdünntesten $CaBr_2$ -Lösung ($c = 0.0692$) bzw. CaJ_2 -Lösung ($c = 0.122$) gewählt, die mit der Kurve der verdünnten Alkalibromide bzw. Jodide zusammenfällt. Im übrigen wurde als Bezugskurve zur Ermittlung der Grösse der Verschiebung nicht eine aus allen entsprechenden Halogeniden gemittelte Kurve für unendliche Verdünnung gewählt, sondern die Kurve für die verdünnteste Lösung des betreffenden Salzes, und zwar deshalb, weil auf diese Weise kleine mögliche Unregelmässigkeiten besonders in den unteren Kurventeilen, die durch Spuren von Verunreinigungen verursacht sein können (vgl. S. 301), bei der Differenzbildung eliminiert werden. Auch beim $MgCl_2$, das, wie oben erwähnt, eine stärkere Verunreinigung aufweist, dürfte das in erster Näherung der Fall sein. Doch ist den für $MgCl_2$ erhaltenen Werten geringeres Gewicht beizulegen.

Ergebnisse der Mittelung sind in den Tabellen 4 (*Cl*), 5 (*Br*) und 6 (*J*) zusammengestellt und die Verschiebungen für $\log k = 0.5$ bei den Chloriden, für $\log k = 1.0$ bei den Bromiden und für $\log k = 1.5$ bei den Jodiden in den Fig. 7 (*Cl*), 8 (*Br*) und 9 (*J*) als Ordinaten gegen die Konzentrationen als Abszissen aufgetragen.

Aus den Tabellen 4 bis 6 und aus den Fig. 1 bis 4 und 7 bis 9 ergibt sich für die Erdalkalihalogenide in Lösung qualitativ und auch quantitativ im wesentlichen dasselbe Bild wie für die Alkalihalogenide¹⁾:

1. Der untere Teil der Absorptionskurven der Bromide und Jodide erleidet bei steigender Konzentration eine Verschiebung nach längeren Wellen. Bei den Bromiden ist die Verschiebung gering, bei den Jodiden bedeutend stärker.

Tabelle 4.

<i>(MgCl₂)</i>	<i>c</i> = 0.00883	<i>c</i> = 8.207		
$\log k$	m μ	m μ	$\Delta\lambda$	
0.5	[207.3] ²⁾	206.6	— 0.7	(Fig. 7)
1.0	203.4	202.5	— 0.9	

<i>CaCl₂</i>	<i>c</i> = 0.0247	<i>c</i> = 0.507		<i>c</i> = 1.293		<i>c</i> = 3.434		<i>c</i> = 10.47		
$\log k$	m μ	m μ	$\Delta\lambda$	m μ	$\Delta\lambda$	m μ	$\Delta\lambda$	m μ	$\Delta\lambda$	
0.0	[205.9]	205.7	— 0.2	205.3	— 0.6	204.9	— 1.0	202.9	— 3.0	(Fig. 7)
0.5	203.4	203.2	— 0.2	202.7	— 0.7	202.4	— 1.0	200.4	— 3.0	
1.0	200.9	200.7	— 0.2	[200.2]	— 0.7	199.8	— 1.1	[197.9]	— 3.0	

<i>SrCl₂</i>	<i>c</i> = 0.0590	<i>c</i> = 5.951		
$\log k$	m μ	m μ	$\Delta\lambda$	
0.0	[208.2]	204.9	— 3.3	(Fig. 7)
0.5	204.7	201.2	— 3.5	
1.0	201.2	—	—	

<i>BaCl₂</i>	<i>c</i> = 0.0302	<i>c</i> = 3.037		
$\log k$	m μ	m μ	$\Delta\lambda$	
0.0	[208.7]	206.1	— 2.6	(Fig. 7)
0.5	205.1	202.1	— 3.0	
1.0	201.5	198.1	— 3.4	

¹⁾ Vgl. (II), S. 456. ²⁾ Die mit eckigen Klammern [] eingeklammerten Werte sind aus den Kurven graphisch extrapoliert.

Tabelle 5.

$MgBr_2$	$c = 0.0692$ (von $CaBr_2$)	$c = 2.865$		$c = 5.263$	
	$m\mu$	$m\mu$	$\Delta\lambda$	$m\mu$	$\Delta\lambda$
0.0	232.5	233.3	0.8	233.7	1.2
1.0	226.2	226.9	0.7	227.3	1.1
2.0	219.8	220.5	0.7	220.8	1.0

(Fig. 8)

$CaBr_2$	$c = 0.0692$	$c = 0.365$		$c = 2.253$		$c = 5.047$		$c = 6.974$	
$\log k$	$m\mu$	$m\mu$	$\Delta\lambda$	$m\mu$	$\Delta\lambda$	$m\mu$	$\Delta\lambda$	$m\mu$	$\Delta\lambda$
0.0	232.5	232.6	0.1	232.9	0.3	233.5	1.0	234.2	1.7
1.0	226.2	226.3	0.1	226.5	0.3	227.0	0.8	227.7	1.5
2.0	219.8	220.0	0.2	220.2	0.4	220.6	0.8	221.1	1.3

(Fig. 8)

Bei den Bromiden wird für $\log k > 3.0$ durchweg $\Delta\lambda = 0$.

$SrBr_2$	$c = 0.0692$ (von $CaBr_2$)	$c = 3.591$	
	$m\mu$	$m\mu$	$\Delta\lambda$
0.0	232.5	233.5	1.0
1.0	226.2	226.8	0.6
2.0	219.8	220.0	0.2

(Fig. 8)

$BaBr_2$	$c = 0.0692$ (von $CaBr_2$)	$c = 3.797$	
	$m\mu$	$m\mu$	$\Delta\lambda$
0.0	232.5	233.6	1.1
1.0	226.2	227.0	0.8
2.0	219.8	220.1	0.3

(Fig. 8)

Tabelle 6.

MgI_2	$c = 0.0807$	$c = 0.807$		$c = 2.531$		$c = 6.353$	
	$m\mu$	$m\mu$	$\Delta\lambda$	$m\mu$	$\Delta\lambda$	$m\mu$	$\Delta\lambda$
1.0	266.6	268.0	1.4	269.6	3.0	272.2	5.6
1.5	261.9	262.9	1.0	264.5	2.6	266.9	5.0
2.0	257.2	257.8	0.6	259.5	2.3	261.6	4.4

(Fig. 9)

CaI_2	$c = 0.122$	$c = 1.215$		$c = 3.375$		$c = 6.750$	
	$m\mu$	$m\mu$	$\Delta\lambda$	$m\mu$	$\Delta\lambda$	$m\mu$	$\Delta\lambda$
1.0	265.6	267.4	1.8	270.3	4.7	272.6	7.0
1.5	261.4	262.6	1.2	265.3	3.9	267.4	6.0
2.0	257.1	257.9	0.8	260.2	3.1	262.1	5.0

Fig. 9

Tabelle 6 (Fortsetzung).

SrJ_2	$c = 0.122$ (von CaJ_2)	$c = 1.463$		$c = 7.316$		
$\log k$	$m\mu$	$m\mu$	$\Delta\lambda$	$m\mu$	$\Delta\lambda$	
1.0	261.3	267.0	1.4	271.4	5.8	(Fig. 9)
1.5	261.4	262.4	1.0	266.4	5.0	
2.0	257.1	257.8	0.7	261.4	4.3	

BaJ_2	$c = 0.122$ (von CaJ_2)	$c = 1.066$		$c = 6.663$		
$\log k$	$m\mu$	$m\mu$	$\Delta\lambda$	$m\mu$	$\Delta\lambda$	
1.0	265.6	266.8	1.2	270.5	4.9	(Fig. 9)
1.5	261.4	262.3	0.9	265.7	4.3	
2.0	257.1	257.7	0.6	260.9	3.8	

Bei den Jodiden wird für $\log k > 3.5$ durchweg $\Delta\lambda = 0$.

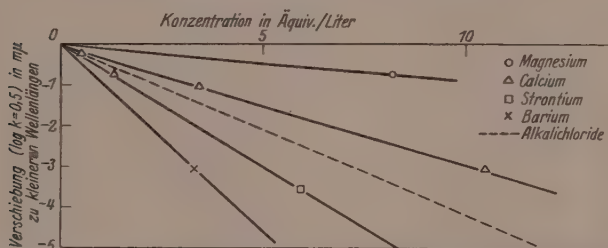


Fig. 7. Veränderung der Chlorionbande mit steigender Konzentration.

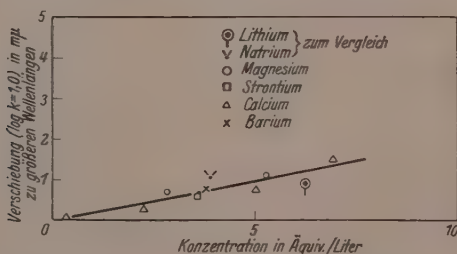


Fig. 8. Veränderung der Bromionbande mit steigender Konzentration.

2. Diese Verschiebung ist als eine Verbreiterung der Bande zu deuten; denn die Absorptionskurven für verschiedene Konzentration konvergieren mit steigendem Absorptionskoeffizienten und münden schliesslich ineinander ein, und zwar bei den Jodiden bei $\log k = 3.5$, bei den Bromiden schon bei $\log k = 3.0$.

3. Das Maximum der Jodide bei 226.0 m μ erfährt auch bei den höchsten Konzentrationen keine merkliche Verschiebung (vgl. Fig. 1 bis 4). Für hohe Konzentrationen wurde dies an den CaJ_2 -Lösungen mit der Konzentration $c=6.750$ und $c=3.375$ geprüft (vgl. Fig. 2). Die wegen der starken Absorption hierfür nötigen kleinen Schichtdicken wurden in der bei der Messung der Alkalihalogenide beschriebenen Weise durch Zusammenpressen der Mikroküvetten erzeugt¹⁾. Da die Dicke nicht bekannt war, wurden die so erhaltenen Kurvenstücke wie dort auf die bekannten unteren Kurventeile aufgesetzt (vgl. Fig. 2 oben). Die Lage der Maxima beträgt für $c=6.750$, $\lambda=226.2$ m μ , für $c=3.325$, $\lambda=226.0$ m μ .

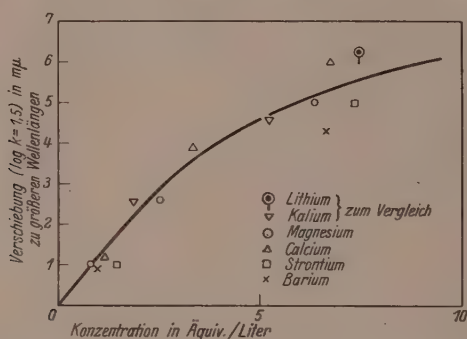


Fig. 9. Veränderung der Jodionbande mit steigender Konzentration.

4. Die Verschiebung der unteren Kurventeile $\Delta\lambda$ für einen bestimmten Wert von $\log k$ wächst bei den Jodiden nicht proportional mit der Konzentration, vielmehr wird $\frac{\Delta\lambda}{\Delta c}$ mit steigender Konzentration kleiner. Bei den Bromiden lässt sich wegen der Kleinheit der Effekte über ein Abweichen von der Linearität nichts aussagen.

5. Ein merklicher spezifischer Einfluss der Kationen auf die Verschiebung ist bei den Bromiden und Jodiden nicht vorhanden. Die Werte für die verschiedenen Erdalkalibromide bzw. Jodide passen sich alle — innerhalb der Fehlergrenze — derselben Verschiebungskonzentrationskurve an, welche auch wiederum

¹⁾ Vgl. (II), S. 458.

derjenigen der entsprechenden Alkalihalogenide entspricht (vgl. II, Fig. 7 und 8). Über eventuelle Veränderungen der Höhe der Banden kann man wegen der für die Maxima bei hohen Konzentrationen resultierenden grossen Fehlergrenze für den Extinktionskoeffizienten (etwa 5% bis zu 1.5 norm. Lösungen, etwa 15% bei noch konzentrierteren Lösungen, vgl. II, S. 458) nichts aussagen.

Im Gegensatz zu den Bromiden und Jodiden zeigen die Chloride, wiederum ganz analog zu den Alkalichloriden, eine Verschiebung der Absorptionskurve nach kürzeren Wellen mit steigender Konzentration. Die Verschiebung wächst, wie beim CaCl_2 gezeigt wurde (Tabelle 4 und Fig. 7), innerhalb der Fehlergrenze proportional mit der Konzentration und stellt in dem, allerdings ziemlich kleinen der Messung zugänglichen Stück der Absorptionskurve, eine Parallelverschiebung dar. Da eine Verschmälerung einer Absorptionsbande mit steigender Konzentration bei einem einfachen Ion aus theoretischen Gründen unwahrscheinlich erscheint und auch nie beobachtet wurde, weist diese Ultraviolettverschiebung des Kurvenstücks auf eine Verschiebung der ganzen Bande nach Ultraviolett hin¹⁾.

Diese Verschiebung ist, wie Fig. 7 zeigt, anscheinend — und das ist der einzige von uns gefundene Unterschied zwischen den Erdalkalihalogeniden und den Alkalihalogeniden in Lösung — von der speziellen Natur des Erdalkalikations abhängig, und zwar ist die Verschiebung am kleinsten bei MgCl_2 , dann folgen CaCl_2 , SrCl_2 und BaCl_2 . Die Kurve der Alkalichloride liegt zwischen CaCl_2 und SrCl_2 . Wegen der grossen Entfernung des der Messung zugänglichen Stückes der Absorptionskurve des Cl^- -Ions von seinem Maximum ($181\text{ m}\mu$) möchten wir dieses letzte Ergebnis einstweilen nur als Tatsache feststellen²⁾ und beabsichtigen, auf eine nähere Diskussion nach Ausdehnung unserer Messungen der Cl^- -Absorptionsbande ins Vakuumultraviolett zurückzukommen.

¹⁾ Vgl. (II), S. 456, Anmerkung 1. ²⁾ In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass v. HALBAN und Mitarbeiter [H. v. HALBAN und L. EBERT, Z. physikal. Ch. **112**, 321. 1924; H. v. HALBAN und J. EISENBRAND, Z. physikal. Ch. **132**, 401, 433. 1928; vgl. auch (II) S. 440] eine Abhängigkeit der Höhe und spektralen Lage der Absorptionsbande der Nitrate von der Konzentration der Lösung und von der Natur des Kations feststellen konnten.

d) Die Veränderung der Absorption des Jodions in Gegenwart von Fremdionen.

In der früheren Arbeit¹⁾ konnte gezeigt werden, dass beim Konzentrieren von Alkalichloridlösungen nicht nur die Chloridbande nach Ultraviolett verschoben wird, sondern dass auch die Banden von beigemischten Jodiden und Bromiden in gleicher Weise beeinflusst werden, und zwar die Jodidbande stärker als die Bromidbande, und die letztere in gleichem Masse wie die Chloridbande. Ein spezifischer Einfluss der Alkalikationen auf die Verschiebung konnte nicht festgestellt werden; auch liess ein Vergleich mit Messungen von SCHEIBE²⁾ über die Veränderung der Jodidbande in konzentrierter

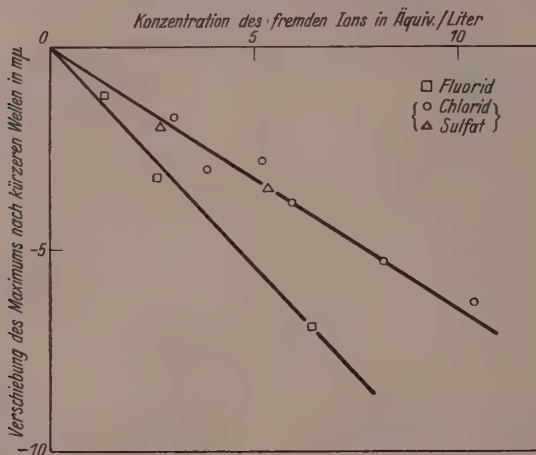


Fig. 10. Ultraviolettverschiebung des Jodionmaximums durch Fremdionen.

CaCl_2 - und MgCl_2 -Lösung erkennen, dass anscheinend auch eine Änderung in der Wertigkeit des Kations der konzentrierten Chloridlösung keinen merklichen Einfluss auf die Grösse der Verschiebung hat.

Diese Versuche wurden nun erweitert durch Variation des Kations und Anions der konzentrierten Lösung, und zwar durch die Messung der Verschiebung der Jodidbande

1. in konzentrierter MgCl_2 -, CaCl_2 -, SrCl_2 - und BaCl_2 -Lösung,
2. in konzentrierter Kaliumfluoridlösung, und

¹⁾ Vgl. (II), S. 460.

²⁾ G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1321. 1926.

3. in der konzentrierten Lösung mit einem zweiwertigen Anion. Als solches wurde das SO_4 -Ion ($MgSO_4$) gewählt wegen seiner Lichtdurchlässigkeit im fraglichen Gebiet.

Die Lage der Maxima und die Verschiebungen gegen die entsprechende Bande (bei $226\text{ m}\mu$) der reinen verdünnten Lösung sind in Tabelle 7 zusammengestellt und die $\Delta\lambda$ in Fig. 10 als Ordinaten gegen die Konzentration als Abszisse zusammen mit den Werten von SCHEIBE und einigen der Alkalihalogenide¹⁾ aufgetragen. Die Unsicherheit in der spektralen Lage beträgt etwa $0.4\text{ m}\mu$. Zur Orientierung über die Messungen sind in der Fig. 5 einige für die Mischlösungen (vgl. die Zusammenstellung S. 293) erhaltene Kurven zusammen mit der Kurve für verdünntes CaJ_2 ($c = 0.122$) dargestellt.

Tabelle 7.

Zusammensetzung der Mischlösung	λ_{max}	Verschiebung gegen $226\text{ m}\mu$
$MgCl_2$: 8.207; KJ : 0.0311 normal (Fig. 5), Kurve 2	$220.7\text{ m}\mu$	$-5.3\text{ m}\mu$
$MgCl_2$: 3.876; KJ : 0.0117 „	$223.0\text{ m}\mu$	$-3.0\text{ m}\mu$
$CaCl_2$: 10.466; KJ : 0.0108 „	$219.7\text{ m}\mu$	$-6.3\text{ m}\mu$
$CaCl_2$: 5.233; KJ : 0.0054 „	$223.2\text{ m}\mu$	$-2.8\text{ m}\mu$
$SrCl_2$: 5.951; KJ : 0.0178 „	$222.2\text{ m}\mu$	$-3.8\text{ m}\mu$
$BaCl_2$: 3.039; KJ : 0.0128 „	$224.3\text{ m}\mu$	$-1.7\text{ m}\mu$
KF : 6.478; KJ : 0.0112 „ (Fig. 5), Kurve 3	$219.1\text{ m}\mu$	$-6.9\text{ m}\mu$
KF : 2.591; KJ : 0.0149 „	$222.8\text{ m}\mu$	$-3.2\text{ m}\mu$
KF : 1.296; KJ : 0.0113 „	$224.8\text{ m}\mu$	$-1.2\text{ m}\mu$
$MgSO_4$: 5.354; KJ : 0.00660 „ (Fig. 5), Kurve 4	$222.5\text{ m}\mu$	$-3.5\text{ m}\mu$
$MgSO_4$: 2.711; KJ : 0.00334 „	$224.0\text{ m}\mu$	$-2.0\text{ m}\mu$

Aus der Tabelle 7 und aus den oben genannten Figuren ist folgendes zu ersehen:

1. Die Verschiebung des Jodidmaximums in den konzentrierten Erdalkalichloridlösungen nach Ultraviolett wächst proportional mit der Konzentration der letzteren, und besitzt in gleich konzentrierten Lösungen die gleiche Grösse wie in den konzentrierten Alkalichloridlösungen. Es ist auch hier kein spezifischer Einfluss der Kationen zu erkennen.

2. Die Verschiebung des Jodidmaximums in konzentrierter KF -Lösung ist fast doppelt so gross wie in den entsprechend konzentrierten Chloridlösungen.

¹⁾ Vgl. (II), S. 460.

3. Auch in konzentrierter $MgSO_4$ -Lösung findet eine Ultraviolettverschiebung des Jodidmaximums statt. Bezogen auf gleiche Äquivalentkonzentrationen $\left(\frac{SO_4^-}{2}\right)$ ist die Verschiebung ungefähr ebenso gross wie in den Chloridlösungen, bezogen auf gleiche Molkonzentrationen noch etwas grösser als die Verschiebung in KF -Lösungen.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Verschiebung des Jodionmaximums nach Ultraviolett von der Natur des im Überschuss vorhandenen, fremden, nicht absorbierenden Anions abhängig ist. Über einen etwaigen Einfluss der Kationen wird man erst nach Anstellung von feineren Messungen etwas aussagen können¹⁾.

IV. Theoretische Schlussbemerkungen.

a) Über die Abhängigkeit der Absorption der Alkali- und Erdalkalihalogenuide von der Konzentration und von der Gegenwart fremder Ionen.

In gleicher Weise wie die frühere Arbeit²⁾ über die Lichtabsorption der Alkalihalogenide dient diese Untersuchung über die Absorptionsverhältnisse bei den Erdalkalihalogenuiden in wässriger Lösung von verschiedener Konzentration mit dazu, dem Zusammenhang zwischen dem Verhalten der Lösungen bei der Absorption und bei der Refraktion näher zu kommen. Die für die Refraktion von Salzlösungen geltenden Gesetzmässigkeiten lassen sich nach den Untersuchungen von FAJANS und seinen Mitarbeitern²⁾ verstehen auf Grund der individuell verschiedenen Deformierbarkeit und deformierenden Wirkung der Anionen und Kationen. Was den gegenseitigen Einfluss der Anionen und Kationen auf die Absorption anbelangt, so ergaben sich, wie aus dem voranstehenden Kapitel hervorgeht, bei den Erdalkalihalogenuiden fast die nämlichen Merkmale wie für die Alkalihalogenide; es gelten also auch hierfür die gleichen Bemerkungen, welche wir in der früheren Arbeit³⁾ gemacht haben.

Zusammenfassend kann man sagen, dass der Einfluss der beteiligten Ionen und der zugesetzten Fremdionen auf die Absorptionskurven der Alkali- und Erdalkalihalogenuide in wässriger Lösung,

¹⁾ Auch aus den kleinen Differenzen in der Höhe der Maxima lässt sich nichts sicheres aussagen, da die Konzentrationsbestimmung des KJ bei diesen Versuchen ungenau war (vgl. S. 291). ²⁾ H. FROMHERZ und W. MENSCHICK, Z. physikal. Ch. (B) 7, 439. 1930. In dieser Arbeit mit (II) zitiert; hier finden sich auch auf S. 439 bis 441 die näheren Literaturangaben über die refraktometrischen Untersuchungen von K. FAJANS und Mitarbeitern. ³⁾ (II), S. 464 bis 466.

absolut genommen klein ist; die gesetzmässige Abstufung der Effekte für die verschiedenen Ionen, vor allem der Anionen lassen aber erkennen, dass für die Beeinflussung in erster Linie die Grösse und die Ladung der Ionen massgebend ist:

So wird zwar die Jodionbande gar nicht nach Ultraviolett verschoben durch das Jodion selbst, wohl aber durch Cl^- und noch stärker durch F^- ; einen noch grösseren Effekt gibt das doppelt geladene SO_4 -Ion (Verschiebung: $Cl:F:SO_4$ wie 1:1:9:2).

Die Bromionbande wird durch Br -Ionen nicht nach Ultraviolett verschoben, dagegen schon merklich durch Cl^- ; die Verschiebung ist aber nur halb so gross wie die Verschiebung, welche die Bande der leichter deformierbaren Jodionen durch die Chlorionen¹⁾ erfährt.

Ungefähr im gleichen Ausmass wird die Cl -Ionbande selbst durch die Cl -Ionen der Alkalichloride nach Ultraviolett verschoben¹⁾; bei den Erdalkalichloriden macht sich anscheinend ein Einfluss der doppelt geladenen Kationen bemerkbar in dem Sinne, dass die Ultraviolettverschiebung in der $BaCl_2$ -Lösung am grössten, in der $MgCl_2$ -Lösung am kleinsten ist. Die Alkaliionen kommen zwischen Sr und Ca zu liegen. Offenbar wird also die Ultraviolettverschiebung der Cl^- -Bande durch Cl^- durch die Kationen rückgängig gemacht, am stärksten durch Mg^{++} , am schwächsten durch Ba^{++} ; die positiven Ionen scheinen also eine Rotverschiebung zu bewirken, die mit der Feldstärke der Ionen zunimmt.

Eine weitere Klärung der Verhältnisse, insbesondere bei den Chloriden und Bromiden erwarten wir von einer Ausdehnung der Untersuchung ins Vakuumultraviolett.

b) Zur Frage der Assoziation der Alkali- und Erdkalihalogenide in wässriger Lösung.

Zum Schlusse sei noch auf die Frage eingegangen, was man aus den Absorptionsmessungen über die Assoziation der Alkali- und Erdalkalihalogenide in ihren wässrigen Lösungen aussagen kann. Bekanntlich hat man in neuerer Zeit aus refraktometrischen²⁾, thermochemischen³⁾ und elektrochemischen Messungen⁴⁾ Rückschlüsse

¹⁾ Vgl. (II), S. 460. ²⁾ K. FAJANS, Trans. Farad. Soc. **23**, 357. 1927.

³⁾ W. NERNST, Z. physikal. Ch. **135**, 237. 1928. ⁴⁾ MAC BAIN und P. J.

VAN RYSSELBERGE, J. Am. chem. Soc. **50**, 3009. 1928; Überführungsmessungen. Vgl. insbesondere die zusammenfassende Darstellung von P. WALDEN [Z. physikal. Ch. (A) **148**, 45. 1930]; Leitfähigkeitsmessungen.

auf den Assoziationsgrad dieser Halogenide ziehen können; er kann mehrere Prozent betragen.

Über die Art der Assoziation lassen sich von vornherein auf Grund dieser Messungen keine sicheren Angaben machen. Es gibt zwei Grenzfälle¹⁾:

Im ersten Grenzfall können sich die Ionen unter Wirkung der interionischen (COULOMBSchen) Kräfte ohne Veränderung der Elektronenhüllen zu nichtstöchiometrischen, zeitlich veränderlichen „Schwärmen“ assoziieren, in dem Sinne, dass in der Umgebung eines positiven Ions im Mittel mehr negative als positive Ionen vorhanden sind (vgl. BJERRUMS assoziierte Ionenpaare).

Im zweiten Grenzfall können sich die Ionen zu beständigen, stöchiometrischen Komplexionen oder Molekülen unter starker Deformation ihrer Elektronenhüllen vereinigen unter entsprechender Veränderung ihrer optischen Eigenschaften (Auftreten von Bandenspektren, Molekülschwingungen, Ramanlinien).

Zwischen diesen Grenzfällen hat man sich alle möglichen Übergänge vorzustellen, die sich optisch in folgender Weise bemerkbar machen können:

Wenn die Einwirkung der Ionen aufeinander zu vernachlässigen ist wie im ersten Grenzfall, wird man auch in grosser Konzentration nur die Absorptionskurven der Ionen (in wässriger Lösung der hydratisierten Ionen) beobachten können. Ein Einfluss der Kraftfelder auf die Elektronenhüllen wird sich zunächst in einer Veränderung der Höhe und Breite der Banden (Veränderung der Übergangswahrscheinlichkeit durch Starkeffekt) bemerkbar machen. Noch stärkere Wechselwirkung ruft eine Änderung der spektralen Lage der Banden (Veränderung der Elektronenterme) und schliesslich das Auftreten von Molekülschwingungen und damit das Erscheinen von neuen ultraroten bis ultravioletten Banden und von Ramanlinien hervor; aus der Lage und aus dem Charakter der neu auftretenden Banden kann man auf die Stabilität der Verbindung und auf den Bindungscharakter schliessen (Hinneigen zur Ionenbindung oder zur homöopolaren Bindung).

Abgesehen vom ersten Grenzfall hat man für alle Übergänge bis zum zweiten Grenzfall mit refraktometrischen, stets mit thermo- und elektrochemischen Effekten zu rechnen, so dass man hieraus

¹⁾ Vgl. z. B. N. BJERRUM, *Ergebn. exakt. Naturw.* 5, 125. 1926. K. FAJANS, *Z. Elektrochem.* 34, 502. 1928.

zwar den Grad der Assoziation abschätzen, aber keine sicheren Schlüsse über die Art der Assoziation ziehen kann.

Aus den Absorptionsmessungen an den Alkali- und Erdalkalihalogeniden¹⁾ können wir nun das Folgende entnehmen:

Die spektrale Lage des Jodionmaximums in reinen Jodidlösungen erfährt mit der Konzentration keine Änderung innerhalb der Fehlergrenze von $0.4\text{ m}\mu$, so dass die beobachteten Refraktions-effekte keinesfalls auf eine Änderung der Lage dieser Bande zurückgeführt werden können¹⁾.

Eine Änderung der Höhe der Jodidbande mit der Konzentration liess sich bei unseren Messungen auch nicht feststellen, jedoch ist die Fehlergrenze für den Extinktionskoeffizient bis zu 1.5 norm. Lösungen etwa 5%, bei noch konzentrierteren Lösungen müssen wir wegen der schlechten Reproduzierbarkeit der Schichtdicken, die kleiner als $10\text{ }\mu$ sind, sogar eine Fehlergrenze von etwa 15% mit in Kauf nehmen²⁾. Da nach der Dispersionsformel die Refraktion der Bandenhöhe proportional ist, so ist es möglich, dass den Änderungen der Refraktion, die höchstens einige Prozente betragen³⁾, entsprechende Veränderungen der Bandenhöhe, die sich innerhalb der Fehlergrenze unserer Messungen halten, zugrunde liegen⁴⁾.

Bei Wellenlängen, die grösser sind, als sie der Ionenabsorption der Jodide, Bromide und Chloride entsprechen, treten mit steigender Konzentration keine neuen Absorptionsbanden auf. Da die Lichtabsorption im betrachteten Gebiet unter $\log k = 9.0 - 10$ bleibt, die Absorptionsmaxima der Halogenionen und der von ihnen gebildeten Metallkomplexe (z. B. AgJ_2^-), aber ungefähr bei $\log k = 4$ liegen⁵⁾, so müsste der Bruchteil an Assoziationsprodukten mit Absorptionsbanden bei längeren Wellen weniger als $1/1000$ Molproz. des gesamten gelösten Salzes betragen⁶⁾.

Für die Einordnung der bei den Alkali- und Erdalkalihalogeniden auftretenden Assoziationsprodukte in das obige Schema bleiben auf

¹⁾ Vgl. II, S. 465. ²⁾ Vgl. II, S. 458. ³⁾ H. KOHNER, Z. physikal. Ch. (B) 1, 427. 1928. W. GEFFCKEN, Z. physikal. Ch. (B) 5, 81. 1929. ⁴⁾ Vgl. II, S. 466. ⁵⁾ Vgl. I, S. 24, Fig. 9. ⁶⁾ In einer binnen kurzem folgenden Arbeit von H. FROMHERZ und KUN-HOU LIH über die Blei- und Thallohalogenide (Kationen ohne Edelgasschale), deren Lösungen sich hinsichtlich der Lichtabsorption ganz anders verhalten als die Lösungen der Alkali- und Erdalkalihalogenide (Kationen mit Edelgasschale) soll darauf nochmals zurückgegriffen werden.

Grund der Refraktions- und Absorptionsuntersuchungen zwei Möglichkeiten: Erstens können Assoziationsprodukte existieren, die dem ersten Grenzfall näher kommen, d. h. durch die interionischen Kräfte bilden sich nichtstöchiometrische „Schwärme“; die Kraftfelder rufen zwar keine wesentlichen Veränderungen der Elektronenhüllen und damit der Energieniveaus hervor, aber doch eine merkliche Veränderung der Übergangswahrscheinlichkeiten und damit der Bandenhöhe, die sich vor allem in der hierauf sehr empfindlichen Refraktion auswirken muss.

Die zweite Möglichkeit besteht darin, dass die Assoziation dem zweiten Grenzfall, also der Bildung von Molekülen oder von komplexen Ionen, näher kommt; dann müsste man annehmen, dass die — in unseren Messungen nicht zum Vorschein kommenden — zu erwartenden neuen Banden weiter im Ultraviolett liegen als die Absorptionsbanden der Halogenionen. Diese Annahme und damit die zweite Möglichkeit ist jedoch aus folgenden Gründen unwahrscheinlich:

Von MÜLLER¹⁾ und von FRANCK und Mitarbeitern²⁾ ist die Absorption der Alkalihalogenide im Dampfzustand gemessen worden; die Absorptionsbanden liegen in der Gegend von $324\text{ m}\mu$ und $270\text{ m}\mu$ bei den Jodiden, in der Gegend von $275\text{ m}\mu$ und $254\text{ m}\mu$ bei den Bromiden und in der Gegend von $245\text{ m}\mu$ bei den Chloriden. In diesen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass diese Absorptionsbanden nicht etwa den Ionen, sondern den undissoziierten Halogenidmolekülen im Gaszustand angehören. Der spezifische Einfluss der Kationen auf die Lage der Banden ist gering. Auf Grund von Absorptionsmessungen von organischen Molekülen (z. B. von Benzol in Dampfform und in Lösung), ebenso auf Grund der Farbe der Halogenmoleküle im gasförmigen Zustand und in wässriger Lösung weiss man nun, dass auch der Einfluss von angelagertem Lösungsmittel auf die Lage der Absorptionsbanden für undissoziierte Moleküle gering ist. (Bei einem hypothetischen NaJ -Molekül in wässriger Lösung wäre naturgemäss wegen des polaren²⁾ Charakters dieser undissoziierten Verbindung der Einfluss grösser anzunehmen.) Man kann nun folgende Überlegung anstellen:

¹⁾ L. A. MÜLLER, Ann. Physik 82, 39. 1927.
G. ROLLEFSON, Z. Physik 43, 155. 1927.

²⁾ J. FRANCK, H. KUHN und

Man lagert durch allmähliche Annäherung an undissoziiertes gasförmiges $NaJ \cdot H_2O$ an; dabei wird infolge des Einflusses des Lösungsmittels die Lage der Absorptionsbanden etwas verändert; bringt man das H_2O noch näher, so dass es zwischen Na^+ und J^- eindringt¹⁾, so findet Dissoziation statt, und die Absorptionsbanden bei $324 m\mu$ bzw. $270 m\mu$ gehen in die entsprechenden²⁾ Banden des hydratisierten Jodions bei $226 m\mu$ bzw. $194 m\mu$ über. Auf Grund dieses Prozesses:

NaJ dampfförmig (Absorpt. bei $324 m\mu$) $\rightarrow NaJ(aq) \rightarrow Na^+(aq) + J^-(aq)$ (Absorption bei $226 m\mu$) ist wegen der Stetigkeit des Vorganges zu erwarten, dass eine der Absorptionsbanden des molekulähnlichen Zwischenprodukts $NaJ(aq)$ zwischen $324 m\mu$ und $226 m\mu$ zu liegen kommt. Das Auftreten der betreffenden Absorptionsbande im entfernteren Ultraviolett wäre demnach wenig plausibel.

Aus dieser Überlegung folgt, dass auf Grund der optischen Resultate die erste der betrachteten Möglichkeiten³⁾ für die Art der Assoziation in wässriger Lösung die wahrscheinlichste ist. Damit steht auch im Einklang, dass in konzentrierten $LiCl$ - und $CaCl_2$ -Lösungen ein Auftreten neuer, von undissoziierten Molekülen herrührenden Ramanlinien in keinem Fall zu beobachten war⁴⁾.

1) Nach FRANCK (loc. cit S. 306) liegt im gasförmigen, undissoziierten NaJ Ionenbindung vor. 2) G. SCHEIBE, Z. Elektrochem. **34**, 497. 1928. J. FRANCK und G. SCHEIBE, Z. physikal. Ch. **139**, 22. 1928. 3) Man könnte von vornherein noch als dritte Möglichkeit zur Deutung der refraktometrischen Effekte annehmen, dass sie hauptsächlich auf die öfters herangezogene (vgl. z. B. K. FAJANS, H. KOHNER und W. GEFFCKEN, Z. Elektrochem. **34**, 1. 1928) Änderung der Refraktion des Wassers durch gelöste Ionen zurückzuführen sind, z. B. durch Deformation oder auch durch Änderung des Polymerisationsgrades infolge Richtwirkung der Felder. Es ist ja bekannt, dass durch die Verminderung der Polymerisation die ultraroten Absorptionsbanden des Wassers nach kürzeren Wellen verschoben werden [J. R. COLLINS, Physic. Rev. (2) **26**, 771. 1925; O. REDLICH, Sitzungsber. d. Wien. Akad., Abt. IIb, **138** Suppl. S. 874, 1929]. Auch konnte man aus Untersuchungen des Ramaneffekts des Wassers in reinem Zustand und in Gegenwart von gelöstem Salz (Alkali- und Erdalkalihchloride) Rückschlüsse auf Änderungen des Polymerisationsgrades unter Wirkung der Ionen machen (W. GERLACH, Naturw. **18**, 68. 1930. Physikal. Z. **31**, 695. 1930. E. H. L. MEYER, Physikal. Z. **31**, 510. 699. 1930). Jedoch hält FAJANS es nicht für möglich, dass alle beobachteten refraktometrischen Effekte nur auf Veränderungen des Wassers zurückgeführt werden können. Für diesbezügliche Mitteilung und wertvolle Diskussion dieser Frage möchte ich mir erlauben, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. FAJANS meinen besten Dank auszusprechen. H. F. 4) W. GERLACH, Naturw. **18**, 68. 1930. P. PRINGSHEIM und S. SCHLIVITCH, Z. Physik **60**, 581. 1930. E. H. L. MEYER, Physikal. Z. **31**, 510. 1930.

Die Assoziation der Alkali- und Erdalkalihalogenide in wässriger Lösung hat man sich also demnach hauptsächlich als Schwarmbildung auf Grund der interionischen Kräfte vorzustellen.

Zusammenfassung.

1. Im Anschluss an Absorptionsmessungen an Alkalihalogeniden wurden die Absorptionskurven wässriger Lösungen von reinen Erdalkalihalogeniden, nämlich von $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$; $MgBr_2$, $CaBr_2$, $SrBr_2$, $BaBr_2$; MgJ_2 , CaJ_2 , SrJ_2 , BaJ_2 bei verschiedenen Konzentrationen von der Sättigung bis zu starker Verdünnung im Ultraviolett bis zu $200\text{ m}\mu$ herab gemessen, ferner die Absorptionskurven einiger Jodidlösungen bei Gegenwart von verschiedenen Erdalkalichloriden sowie von KF und von $MgSO_4$ in grosser Konzentration.

2. Die Ergebnisse stimmen in folgenden Punkten mit den bei den Alkalihalogeniden erhaltenen überein:

a) Es wurden Gründe dafür angegeben, dass die von verschiedenen Autoren bei den Erdalkalihalogeniden gefundenen kleinen Absorptionsbanden im nahen Ultraviolett ($> 250\text{ m}\mu$), deren Höhe nur etwa $1/100000$ der Höhe der Banden im entfernteren Ultraviolett beträgt, von Spuren von Verunreinigungen ($1/1000$ bis $1/100$ Promille) herrühren; auf den älteren Befunden fussende, theoretische Betrachtungen entbehren daher einer genügenden experimentellen Grundlage.

b) Mit steigender Konzentration von Lösungen, welche nur eine Halogenionenart enthalten (vgl. c) erfolgt eine der Konzentration proportionale Ultraviolettverschiebung der Chloridbande, eine schwache Verbreiterung — also scheinbare Rotverschiebung des langwelligen Astes — der Bromidbande an ihrem Fuss, sowie eine ziemlich starke nicht proportional mit der Konzentration zunehmende Verbreiterung der Jodidbande. Das Maximum der letzteren wird bis zu den grössten Konzentrationen nicht verschoben.

c) Bei Gegenwart eines Überschusses von Chlorionen wird die Jodidbande, proportional der Chlorionenkonzentration nach Ultraviolett verschoben.

4. In gleicher Weise erfährt die Jodidbande eine Ultraviolettverschiebung in Gegenwart eines grossen Überschusses von KF und $MgSO_4$. Die Stärke der Verschiebungen unter dem Einfluss von

Lösungen gleicher molarer Konzentration von Cl^- , KF , $MgSO_4$ steht im Verhältnis wie etwa 1:1.9:2.

5. Ein spezifischer Einfluss der Kationen auf die Form der Absorptionskurven und auf die Stärke der Verschiebung der Jodidbande konnte nicht festgestellt werden:

Die Verbreiterung der Jodid- und Bromidbande hat bei gleicher Konzentration bei allen Erdalkalibromiden bzw. -jodiden das gleiche Ausmass, ebenso die Verschiebung der Jodidbande in Gegenwart eines Überschusses der Chloride von Mg , Ca , Sr , Ba ebenso wie von Li , Na und K .

Eine Abhängigkeit der Stärke des Effekts von der Natur des Erdalkalikations konnte nur im Falle der Ultraviolettverschiebung der Absorptionsbande der reinen Chloride mit steigender Konzentration festgestellt werden, in dem Sinne, dass die Ultraviolettverschiebung mit steigender Grösse des Kations steigt.

6. Die optischen Befunde bei den Alkali- und Erdalkalihalogenuiden (Ionen mit Edelgasschale) zeigen, dass in ihren konzentrierten Lösungen bei Wellenlängen, die grösser sind, als sie der Ionenabsorption der Jodide, Bromide und Chloride entsprechen, keine neuen Absorptionsbanden auftreten, die auf Assoziation der Ionen zu Molekülen oder stöchiometrischen Komplexen hindeuten könnten; auch das Auftreten derartiger neuer Banden im entfernteren Ultraviolett ist auf Grund unserer Überlegungen unwahrscheinlich. Daher dürften die von mehreren Forschern auf verschiedenen Wegen festgestellten Assoziationsgrade dieser typisch starken Elektrolyte in Schwarmbildung infolge der interionischen (COULOMBSchen) Kräfte bestehen, wobei die Kraftfelder keine tiefergehende Veränderung der Elektronenhüllen der beteiligten Ionen und damit der spektralen Lage der Absorptionsbanden bewirken; vielmehr haben sie vermutlich nur einen Einfluss auf die Bandenhöhe, also auf die Übergangswahrscheinlichkeit (durch Starkeffekt), der sich in Veränderungen der Refraktion bemerkbar machen muss.

Herrn Prof. Dr. K. FAJANS danken wir ergebenst für das unserer Arbeit freundlichst entgegengebrachte Interesse.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat durch Überlassung von Apparaten und Zuwendung von Mitteln die Durch-

führung dieser Untersuchung ermöglicht, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Zu Dank verpflichtet sind wir weiterhin der I. G. Farbenindustrie, Abteilung Agfa, insbesondere Herrn Prof. Dr. J. EGGERT für die entgegenkommende Überlassung wertvollen Plattenmaterials.

Zum Schluss erlaubt sich der eine von uns (HUGH DIAMOND) dem „Salters Institute of Industrial Chemistry“ ganz ergebenst zu danken für die Gewährung eines Stipendiums (Fellowship) für die Zeit, in der diese Arbeit ausgeführt wurde.

München, Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-chem. Abt.

Heterogene Katalyse und ultraviolette Strahlung.

Von

A. A. Balandin.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 6. 30.)

Es wurde untersucht, ob eine Reaktionsbeschleunigung einer heterogenen katalytischen Reaktion durch Bestrahlung der Katalysatoroberfläche mit ultravioletter Strahlung, deren Quanten größer sind als der Aktivierungswärme der katalytischen Reaktion entspricht, erfolgt.

Das Experiment zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Absorption der betreffenden Strahlung an der Katalysatoroberfläche nicht verändert wird. Aus diesem Befund werden einige Schlüsse über die Beschaffenheit der Oberfläche bzw. die Geschwindigkeit der Energieübertragung bei der heterogenen Katalyse gezogen.

In der letzten Zeit wurde in der Literatur mehrmals die Wirkung des ultravioletten Lichts auf molekulare und Ionenprozesse an festen Oberflächen beschrieben: Adsorption von Dämpfen mit Kohle und Kieselsäuregel¹⁾, Koagulation der Kolloide²⁾, elektrolytische Lösungstension des Platins, des Goldes und anderer Metalle³⁾.

Es war nun von Interesse, zu untersuchen, ob die ultraviolette Strahlung auf heterogene katalytische Vorgänge irgendeine Wirkung ausüben würde. Im Gebiet der Röntgenstrahlen wurden bereits analoge Versuche gemacht, in denen die einen Autoren zu einem positiven⁴⁾ und die anderen zu einem negativen Schluss kamen⁵⁾.

In der vorliegenden Mitteilung werden einige Versuche über die Dehydrierung von Cyclohexan und Äthylalkohol in Gegenwart von metallischem Palladium mit und ohne Beleuchtung durch eine Quecksilberlampe beschrieben. Palladium muss die ultraviolette Strahlung gut absorbieren, da in feinverteilter Zustand seine Oberfläche ganz schwarz ist, und muss in polierter Form wie ähnliche Metalle⁶⁾ bei

¹⁾ ALEXEJEWSKY, J. Russ. phys.-chem. Ges. **60**, 1173. 1928. Z. **1**, 975. 1929.

²⁾ AUDUBERT, Ann. Physique (9) **18**, 5—83. 1922. ³⁾ AUDUBERT, C. r. **177**, 818, 1110. 1923. J. Chim. physique **6**, 313. 1925. **27**, 169. 1930. ⁴⁾ SCHWARZ

und FRIEDRICH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 1090. 1922 (H_2O_2). SCHWARZ und KLINGENFUSS, Z. Elektrochem. **28**, 478. 1922 ($2SO_2 + O_2$). **29**, 470. 1923 ($2SO_2 + O_2$). CLARK, MACGRATH und JOHNSON, Pr. Nat. Acad. Washington **11**, 646. 1925.

⁵⁾ EMMET und JONES, J. physical Chem. **34**, 1102. 1930 ($2H_2 + O_2$). ⁶⁾ Nickel und Stahl, siehe M. LUCKIESH, J. opt. Soc. Am. **19**, 1. 1929.

$\lambda < 3900 \text{ \AA}$ weniger als die Hälfte der einfallenden Energie reflektieren. Cyclohexan und Äthylalkohol sind im untersuchten Bereich photochemisch inaktiv.

Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, dass die ultraviolette Strahlung auf die Geschwindigkeit der auf dem Katalysator bereits verlaufenden Reaktion keine Wirkung, wenigstens nicht in merkbarem Grade ausübt. Auch ein inaktiver Katalysator wird nicht aktiv unter Lichteinwirkung. Ein an und für sich aktiver Katalysator, der sich bei niedrigerer Temperatur befindet, gibt durch Bestrahlung keine Reaktionsbeschleunigung.

Die auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten, aber noch nicht reagiert habenden Moleküle erleiden also keinen chemischen Umsatz, wenn man zu den Oberflächenatomen des Katalysators eine Energie zuführt, die wesentlich grösser ist als die Aktivierungsenergie der Reaktion (15000 bis 20000 cal/Mol).

Theoretisch kann dieses Resultat zwei Deutungen haben:

1. Die aktiven Stellen unterscheiden sich von der gesamten Oberfläche nicht nur durch den erhöhten Energiezustand, sondern auch durch gewisse Konfigurationsbesonderheiten, die z. B. darauf beruhen, dass das reagierende Molekül nicht durch einen, sondern durch zwei oder mehrere Atome des Katalysators angezogen wird¹⁾. Es scheint sehr fraglich, ob eine Energiezufuhr zu der ganzen Oberfläche in diesem Falle eine merkbare Reaktionsbeschleunigung hervorrufen würde, weil der Anteil der durch diese aktiven Stellen absorbierten Energie sehr klein wäre. Das erhaltene Resultat würde dann für eine besondere Spezifität der aktiven Stellen sprechen. Um den Zustand der Oberfläche zu ändern, würde man dann den Katalysator umbauen müssen durch Zerstörung der gesamten Oberfläche und ihre Neuerschaffung unter anderen Bedingungen, z. B. durch aufeinanderfolgende Oxydation und Reduktion und dergleichen.

2. Es ist möglich, dass solche Konfigurationsbedingungen in dem untersuchten Falle keine Rolle spielen, und dass es nur von Wichtigkeit ist, dass die betreffenden Katalysatoratome sich im Zustand der erhöhten Energie befinden. Dies kann auf die Art verwirklicht sein, dass z. B. die Konfigurationsbedingungen so einfach sind, dass solche Kombinationen ohne weiteres in grosser Zahl auf der Oberfläche vor-

¹⁾ BALANDIN, Z. physikal. Ch. (B) 2, 281. 1929. BURK, J. physical Chem. 32, 1601. 1928.

handen sind. Das wäre, dem Resultat nach, dem Standpunkt der TAYLORSchen Theorie gleich, welche die geometrischen Besonderheiten der aktiven Stellen nur auf ihre erhöhten energetischen Eigenschaften zurückführt¹⁾, so dass auf Grund derselben jedes energiereiche Atom der Oberfläche katalytisch aktiv sein kann.

Unter der Annahme dieser Bedingung findet das experimentelle Resultat die Deutung, dass die Geschwindigkeit der Energieübertragung zwischen dem Katalysatoratom der Oberfläche und denen der tieferen Schichten des Metallgitters grösser ist als die zu dem adsorbierten Molekül, ein Befund, welcher für die Theorie des katalytischen Mechanismus nicht ohne Bedeutung zu sein scheint.

Man kann sich vorstellen, dass die der Reaktion entsprechende Energieschwelle in zweierlei Weise überwunden wird:

1. durch das Vorhandensein von räumlich unregelmässig verteilten Stellen, auf denen die für die Lösung und Entstehung chemischer Bindungen in dem Molekül nötige Energie herabgesetzt wird. Diese Stellen können durch ihre geometrische Lage ausgezeichnet sein. Z. B. sind es emporragende sehr kleine Atomgruppen, deren Feld durch die umgebenden Atome weniger abgesättigt ist usw.

2. wird der fehlende Betrag an Energie durch Wärme zugeführt (Entropieglied), und zwar teilweise durch Stösse der Moleküle aus der Gasphase, aber grösstenteils von seiten des festen Katalysators. Wenn man berücksichtigt, dass die aktiven Stellen sicherlich von ultramikroskopischer Grösse sind, so müssen die Fluktuationen der Energie, die im festen Körper wandern und auch die aktiven Stellen der Oberfläche ergreifen, in Betracht gezogen werden. Somit verändert sich die Energie an einer aktiven Stelle auch zeitlich. Die Stellen, die geometrisch nicht genügend aktiv sind, können dadurch, dass sie auf den Grat einer solchen Energiewelle gelangen, welche aus der Summation einer unendlichen Zahl verschiedenster Impulse entsteht, energiereicher und daher aktiver gemacht werden. Dann wandern diese aktiven Stellen mit der Zeit, und zwar sehr schnell.

Wenn also das Resultat, dass die Geschwindigkeit der Energieübertragung von einem einzelnen Katalysatoratom zu seinem Nachbarn grösser ist als zum adsorbierten Molekül, so muss man aus der Existenz der heterogenen Katalyse selber folgern, dass eine verhältnismässig sehr grosse Anzahl der benachbarten Atome des festen Körpers

¹⁾ H. S. TAYLOR, J. physical Chem. 30, 162. 1926.

sich im Zustand der erhöhten Energie gleichzeitig befinden, so dass jedes einzelne Atom in der Mitte dieser Gruppe keinen Energieverlust durch Energieausgleich mit seinen Nachbarn erleiden kann. Da bei der gewöhnlichen Katalyse die adsorbierten Moleküle reagieren, und folglich die Aktivierungsenergie auf sie übertragen wird, so muss die Zeit, welche zu einer solchen Übertragung erforderlich ist, falls sie in einem Elementarakt geschieht, kleiner oder gleich der Zeit des Verbleibens dieser Gruppe auf dem Grat solch einer Energiewelle sein und grösser als die Zeit der Energieabgabe von einem energiereichen Einzelatom des Katalysators zu seinen normalen Nachbarn im Gitter.

Dies ist von Interesse im Zusammenhang mit der Theorie von J. J. THOMSON¹⁾, der für eine derartige Fluktuationswelle eine Länge von 10^5 aneinandergereihten Atomen und eine Periode von etwa 10^{-13} sec angibt.

Experimenteller Teil.

Vorversuche mit dynamischer Methode.

In den unteren Teil eines fast horizontalen Katalysationsrohres, welches aus Quarz bestand und lose mit Heizdraht umwickelt wurde, um den Durchgang des Lichts einer Quarzquecksilberlampe (10 cm Abstand) zu ermöglichen, wurde schwarzes Palladiumasbest (10 % ig) von Heraeus gelegt. Dämpfe von 1 cm^3 flüssigen Stoffes in 5 Minuten bei 195° bis 270° wurden durchgeführt und die entwickelte Wasserstoffmenge gemessen. Wie durch Nullversuche ohne Katalysator festgestellt wurde, verändert sich das Volumen beim Durchleiten von Cyclohexan und Äthylalkohol bei der Beleuchtung nicht.

Der verwendete Palladiumkatalysator war zu inaktiv, um die Dehydrierung des Cyclohexans bemerkbar zu machen. Auch die Beleuchtung veränderte nichts.

Äthylalkohol [welcher praktisch, sowie auch theoretisch²⁾ leichter in Gegenwart von Metallkatalysatoren dehydriert] gab eine merkbare Wasserstoffentwicklung bereits bei 195° ³⁾ und dehydrierte bei höheren Temperaturen sehr rasch. Auch da wurde die Reaktions-

¹⁾ J. J. THOMSON, Phil. Mag. (6) **47**, 375. 1924. Vgl. dazu: POLANYI und WIGNER, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 439. 1928. FRENKEL, Z. Physik **62**, 49. 1930.

²⁾ A. BALANDIN, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 167. 1929. ³⁾ Die Dehydrierung von Alkoholen in Gegenwart von Palladium ist noch fast ununtersucht geblieben. Bei SABATIER (La catalyse etc., S. 165. Paris 1920) ist nur der Fall der Dehydrierung von Benzhydrol bei 280° zitiert, den KNOEVENAGEL untersucht hat.

geschwindigkeit durch Beleuchtung nicht geändert. Die scheinbare Aktivierungsenergie ergab sich aus Versuchen bei 217° und 257° zu etwa 14000 cal/Mol.

Da die Grösse des theoretisch zu erwartenden Effekts nahe an der durch Versuchsfehler gegebenen Grenze bei der dynamischen Methode lag, so wurde ein anderes Verfahren angewandt, dessen absolute Empfindlichkeit einige hundertmal grösser war.

Statische Methode.

Als Katalysator diente ein Palladiumblech mit einseitig bestrahlter Oberfläche von 68 cm^2 , welches früher zu Versuchen der Hydrierung von Chinon gebraucht worden war. Die Beleuchtungsintensität wurde verstärkt, indem unten ein parabolischer Spiegel angebracht wurde. Die Entfernung des Katalysators von der Lampe war dieselbe wie früher. Die Lampe verbrauchte 375 Watt. Es wurde

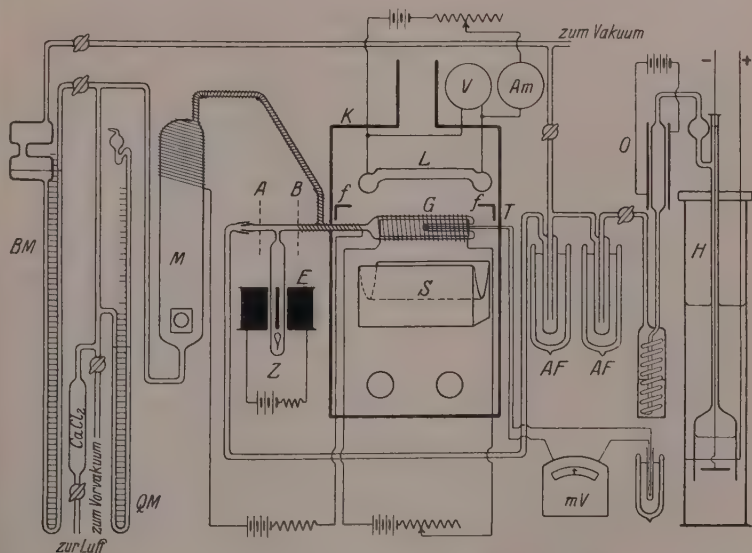


Fig. 1. L = Quecksilberlampe, G = Reaktionsgefäss. S = Spiegel, E = Elektromagnet, Z = Zerschlagventil, M = Quarzmanometer, QM = Quecksilbermanometer, BM = Bromnaphthalinmanometer, H = Elektrolyseur, O = Ofen mit Pd -Asbest, AF = Ausfrierfallen, V = Voltmeter, Am = Amperemeter, T = Thermoelement, mV = Millivoltmeter zum Thermoelement, K = Kasten, f = Fächer zum Einschieben eines Schirms.

Cyclohexan dehydriert, welches dreimal mehr Wasserstoff als Alkohol entwickelt¹⁾.

In der Fig. 1 ist das Schema des Apparats wiedergegeben. Das Katalysationsgefäß, in welches das Palladiumblech eingeschmolzen war, und die benachbarten Teile bestanden ganz aus Quarz und standen mittels einer Quarzkapillare mit einem BODENSTEINSchen Quarzmanometer²⁾ in Verbindung. Alle Teile, sowie das Manometer, wo beim Versuch sich Dämpfe der Substanz befanden, waren, um eine Kondensation zu vermeiden, mit Draht zur Heizung umwickelt; das Katalysationsgefäß konnte bis zu einer höheren, der Reaktion entsprechenden Temperatur, in derselben Weise erhitzt werden: bei den Versuchen ohne Bestrahlung wurde durch die Wicklung ein stärkerer elektrischer Strom hindurchgeschickt, weil die Bestrahlung die Temperatur des Katalysators ihrerseits um einige Grade erhöhte.

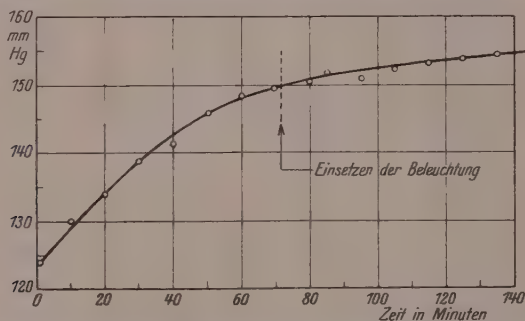


Fig. 2. Temperatur $213 \pm 0.1^\circ$, ausser dem unmittelbar nach dem Einsetzen der Beleuchtung folgenden 25-Minuten-Intervall, wo die Temperaturschwankungen etwas grösser waren. Vor dem Versuch wurde 25 mm Wasserstoff eingeführt.

Im Innern des Gefäßes befand sich das Thermoelement. Vor dem Versuch wurde das Gefäß mit dem Katalysator evakuiert, bis im Entladungsrohr keine Entladung mehr stattfand, mehrmals mit Wasserstoff (aus einem Elektrolyseur, durch Pd-Asbest gereinigt, mit Schwefelsäure getrocknet und vorsichtshalber noch mit flüssiger Luft ausgefroren) gespült. Bei dieser Spülung wurde die Temperatur abwechselnd erhöht und erniedrigt.

¹⁾ Aus Cyclohexan in Gegenwart von Palladium bei Temperaturen unter 300° bildet sich Benzol und Wasserstoff. Die Reaktion ist von ZELINSKY gefunden und eingehend untersucht worden (Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 3678. 1911. 56, 1249. 1923).

²⁾ M. BODENSTEIN und DUX, Z. physikal. Ch. 85, 301. 1913.

Vor dem eigentlichen Versuch wurden in das System einige Millimeter Wasserstoff eingeführt, dann wurde die Quarzkapillare an der Stelle *A* abgeschmolzen. Nun wurde durch eine elektromagnetische Vorrichtung eine Ampulle mit Cyclohexan in *Z* zerschlagen, wodurch sich der Raum mit diesen Dämpfen unter vermindertem Druck erfüllte. Alsdann wurde die Quarzkapillare an der Stelle *B* abgeschmolzen. Somit wurden Hähne im Reaktionssystem vermieden. Gleich nachher erfolgte die eigentliche Messung der Änderung des Druckes mit und ohne Bestrahlung.

Auf Fig. 2 ist eine typische Kurve dargestellt. Wie zu ersehen ist, bringt das Palladiumblech eine schwache und allmählich sich verlangsamende Dehydrierung des Cyclohexans hervor. Mit dem Einsetzen der Bestrahlung wurden keine Knicke in der Kurve beobachtet. Dies zeigt, dass auch unter diesen Versuchsbedingungen keine Wirkung der ultravioletten Strahlung auf die Dehydrierungskatalyse zu beobachten war.

Energieschätzung.

Die Schätzung der auf den Katalysator fallenden Strahlungsenergie der Quecksilberlampe kann auf Grund der Energie des durch die Lampe hindurchgeschickten elektrischen Stroms und unter der Berücksichtigung der möglichen Verluste geschehen¹⁾:

Stromenergie in der Lampe	375.0	Watt
Daraus wird in Licht verwandelt (von 41 bis 48 %) . . .	0.4	„
Verluste auf dem Wege zum Katalysator.	0.5	„
Aus der Gesamtmenge ausgestrahlten Lichts fällt auf den Katalysator ein (aus geometrischen Gründen)	0.0595	„
Wirkung des Spiegels (schätzungsweise)	1.7	„
Umrechnungszahl von Watt in cal/sec	0.24	„
In 1 Sekunde fällt auf den Katalysator die Energie:	$375 \cdot 0.4 \cdot 0.5 \cdot 0.0595 \cdot 1.7 \cdot 0.24 = 1.82 \text{ cal.}$	

Diese Zahl scheint etwas zu klein zu sein, weil das Reaktionsgefäß sich unter der Lampe befand, wo die Strahlung am intensivsten ist; die Koeffizienten, welche die Lichtverluste und die Ökonomie berücksichtigen, sind etwas zu klein genommen.

¹⁾ Vgl. WEIGERT, Optische Methoden usw., S. 292. Leipzig 1927. BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. 85, 329. 1913.

Vorsichtshalber verwerfen wir noch den infraroten Teil des Spektrums, welchen wir zu 20% der gesamten Energie des Spektrums annehmen²⁾. Die auf den Katalysator auffallende Strahlungsenergie pro Sekunde ist dann gleich

$$q = 1.46 \text{ cal.}$$

Nun wird das auffallende Licht durch die oberflächliche Schicht von Palladium teilweise reflektiert (etwa 50%, siehe oben), teilweise weiter durchgelassen; nur ein kleiner Teil der Energie (1 bis 3%) wird von ihr absorbiert. Diesen für uns wichtigen Teil kann man aus der Formel

$$J = J_0 e^{-m l}$$

(J_0 = einfallende Intensität, J = Intensität nach dem Durchgang einer Schichtdicke l) berechnen, da die Absorptionskoeffizienten

$$z = \frac{\lambda \cdot m}{4\pi}$$

(λ = Wellenlänge) von DRUDE²⁾ aus Versuchen über Reflexion an verschiedenen Metallen auf Grund der Wellentheorie des Lichts mit ziemlicher Genauigkeit ermittelt worden sind. Palladium wurde nicht untersucht, aber für Platin hat DRUDE experimentell $z = 2.06$ gefunden. Wir werden diese Zahl auch für unseren Fall annehmen. Dieser Wert bleibt bei $\lambda = 650$ und $589 \mu\mu$ konstant³⁾, deshalb werden wir rechnen, dass keine grosse Dispersion dieses Wertes vorhanden ist. Für l (Dicke der Oberflächenschicht) setzen wir den röntgenometrisch bestimmten Durchmesser der Palladiumatome $2.8 \cdot 10^{-8}$ cm ein. Obwohl man erwarten kann, dass z für kleine Schichten andere Werte hat, so hat doch HAUSCHILD⁴⁾ gezeigt, dass bei sehr dünnen Schichten ($\frac{l}{\lambda} = 0.005$) z wieder denselben Wert wie für die kompakten Metalle erhält, so dass unsere Annahme gerechtfertigt scheint.

Wir nehmen ferner an, dass jedes Lichtquant, auch ein sehr grosses, nur ein Molekül zersetzt. Für die chemische Reaktion wird von seiner Energie nur 15000⁵⁾ bis 20000 cal (Aktivierungsenergie)

1) Siehe WEIGERT, Optische Methoden usw., S. 293. Die Energie des infraroten Teiles macht bei 200 Watt 15.4%, bei 400 Watt 19.4% der gesamten Energie des Spektrums aus. 2) DRUDE, Wied. Ann. **39**, 481. 1890. Vgl. WIEN-HARMS, Handb. d. Exp.-Phys. **18**, 552. 1928. 3) DRUDE, Wied. Ann. **39**, 537. 1890.

4) HAUSCHILD, Ann. Physik (4) **64**, 816. 1920. 5) Die Aktivierungsenergie der Dehydrierung von Cyclohexan in Gegenwart von Palladium ist zu 15300 cal/Mol ermittelt worden (ZELINSKY und BALANDIN, Z. physikal. Ch. **126**, 277. 1927).

verbraucht, und der grösste übrige Teil dissipiert in Form von Wärmeenergie, welche somit aus der Energiesumme fortfällt.

Zur Durchführung der Berechnung ist die Kenntnis der Energieverteilung im Spektrum der Quecksilberlampe nötig, damit man die Absorption von Licht verschiedener Wellenlängen und die Anzahl Quanten jeder Frequenz berechnen und durch Summation deren gesamte Anzahl und folglich auch die mögliche Zahl der zerlegten Moleküle erfahren kann. Dies ist in der folgenden Tabelle geschehen, deren erste zwei Zeilen von WEIGERT entnommen sind:

Wellenlänge λ in $\mu\mu$	Intensität J in willkürl. Einheiten (REEVE)	Auf den Katalysator einfallende Energie $q_\lambda = q \cdot \frac{J_\lambda}{\sum J_\lambda}$ cal, sec	Von der Oberflächen- schicht absorbierter An- teil der Intensität $a_\lambda = \frac{J^1}{J}$ $= 1 - e^{-\frac{4\pi z}{\lambda} \cdot 2.8 \cdot 10^{-8}}$	Energie von $6.06 \cdot 10^{23}$ Quanten entspr. der Wellenlänge λ Q_λ in cal	Zahl der in 1 Sekunde absorbierten Quanten, entsprechend d. Wellen- länge λ , divid. durch $6.06 \cdot 10^{23}$ $N_\lambda = \frac{0.5 a_\lambda q_\lambda}{Q_\lambda}$
248.5	7.1	0.0071	0.0287	111960	$0.9 \cdot 10^{-9}$
254	39.5	0.0393	0.0281	109540	$5.0 \cdot 10^{-9}$
265.5	35.1	0.0350	0.0269	104790	$4.5 \cdot 10^{-9}$
270	6.6	0.0066	0.0265	103060	$0.9 \cdot 10^{-9}$
275	2.3	0.0023	0.0260	101170	$0.3 \cdot 10^{-9}$
280.5	20.3	0.0202	0.0256	99190	$2.6 \cdot 10^{-9}$
290	17.9	0.0178	0.0246	95940	$2.3 \cdot 10^{-9}$
297	32.7	0.0326	0.0241	93670	$4.2 \cdot 10^{-9}$
303	82.5	0.0821	0.0236	91820	$10.6 \cdot 10^{-9}$
313.5	213.0	0.2121	0.0228	88750	$27.2 \cdot 10^{-9}$
334	9.4	0.0094	0.0214	83300	$1.2 \cdot 10^{-9}$
366.5	326.0	0.3246	0.0196	75910	$41.9 \cdot 10^{-9}$
406.5	111.4	0.1109	0.0177	68440	$14.4 \cdot 10^{-9}$
436	166.6	0.1659	0.0165	63810	$21.5 \cdot 10^{-9}$
546	189	0.1882	0.0132	50960	$24.4 \cdot 10^{-9}$
579	207	0.2061	0.0124	48050	$26.6 \cdot 10^{-9}$
$\sum J_\lambda = 1466.4$		$\sum q_\lambda = 1.46$			$\sum N_\lambda = 188.5 \cdot 10^{-9}$

Da die gesamte Anzahl Quanten (durch die AVOGADROSche Zahl dividiert), welche in 1 Sekunde von der oberflächlichen Schicht der Katalysatoratome absorbiert werden, $N = 1.88 \cdot 10^{-7}$ beträgt, so sollten auch so viele Mole Cyclohexan zersetzt werden, was umgerechnet

$$1.88 \cdot 10^{-7} \cdot 3 \cdot 22400 \cdot 60 \cdot 65 = 49.3 \text{ cm}^3$$

Wasserstoff (NTP) in 65 Minuten ergibt; dies macht nach den Gasgesetzen 430 cm^3 Wasserstoff bei den Versuchsbedingungen, 213°C und 155 mm Druck, aus. Da das Volumen des Reaktionsgefässes

nahezu genau 250 cm^3 betrug, und der Druck 155 mm war, so müsste die Entstehung von 430 cm^3 Gas eine Druckzunahme von

$$\frac{430 \cdot 155}{250} = 266.7 \text{ mm (berechnet)}$$

erzeugen¹⁾.

Experimentell ist nach dem Einsetzen der Beleuchtung von der 70. bis zur 135. Minute, wie aus der Fig. 2 ersichtlich, eine Druckzunahme von nur 5 mm erzeugt worden; aus dem Charakter der Kurve ist zu schliessen, dass nicht weniger als die Hälfte davon (2.5 mm) unbedingt von der Dunkelreaktion stammen müssten, somit könnte in 65 Minuten durch Licht eine Druckzunahme von höchstens

$$2.5 \text{ mm (beobachtet)}$$

hervorgerufen sein.

Schluss.

Wie aus den letzten, fettgedruckten Zahlen zu erschen ist, kann man mit der Genauigkeit von etwa 1 % von der auf Grund ungünstiger Annahmen berechneten, theoretisch möglichen Ausbeute sagen, dass das ultraviolette und sichtbare Licht keine Reaktionsbeschleunigung der Dehydrierungskatalyse bewirkt.

Daraus können die im Anfang erwähnten Schlussfolgerungen über die Beschaffenheit der Oberfläche bzw. die Geschwindigkeit der Energieübertragung gezogen werden.

Diese Arbeit ist im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt worden.

Herrn Prof. Dr. M. BODENSTEIN möchte ich für sein Interesse und für die Überlassung der Hilfsmittel des Instituts meinen besten Dank aussprechen.

Auch Herrn Prof. Dr. P. GÜNTHER bin ich für wertvolle Hinweise während der Arbeit zu Dank verpflichtet.

¹⁾ Nach dem Einsetzen der Beleuchtung müsste die Kurve eigentlich sehr steil ansteigen (mit der Tangente $\frac{266.7}{65}$ mm pro Minute), um fast auf einmal parallel zur Abszissenachse infolge des erreichten Reaktionsgleichgewichts zu werden.

Photodichroismus und Photoanisotropie. VII¹⁾.

Der Einfluss der Farbe des erregenden Lichtes auf den induzierten Photodichroismus.

Von

Fritz Weigert, Leipzig und Jitaro Shidei, Kyoto.

Mit 30 Figuren im Text.

(Eingegangen am 24. 6. 30.)

Die Versuche bezwecken eine Erweiterung der provisorischen Resultate der III. Mitteilung dieser Serie. Bei Anwendung reiner Farben ergaben sich Kurventypen für die Abhängigkeit des Dichroismus von der Erregungszeit, die für jedes Spektralgebiet andere waren. Die nicht sensibilisierten photographischen Schichten sind also ausgesprochen „farbentüchtig“ und reagieren auf jede Spektralfarbe in qualitativ charakteristischer Weise. Ein sehr überraschendes Resultat erbrachte die eingehende Diskussion der Kurventypen. Sie lassen sich nämlich durch die Superposition verschiedener Anteile von drei Haupttypen im Rot, Grün und Blau beschreiben, so dass hier ein photochemisches Analogon zu den bekannten Dreifarben-Mischungsregeln für die Farbenempfindungen im Auge vorliegt. Die Farbentüchtigkeit ist ein neuer photographischer Effekt, durch den unsere Kenntnis des latenten photographischen Bildes erweitert wird.

Inhalt.

I. Methodik, S. 330. II. Einfluss der Wellenlänge des Erregungslichtes, S. 338. III. Einfluss der Entwicklungsbedingungen auf den Kurventypus, S. 342. IV. Einfluss der Erregungsintensität auf den Kurventypus, S. 344. V. Versuche in gemischten Lichtern, S. 348. VI. Weitere Versuche, S. 351. VII. Allgemeine Diskussion, S. 352.

In der III. Mitteilung wurden einige orientierende Versuche beschrieben, aus denen hervorging, dass der induzierte Photodichroismus nach Entwicklung polarisiert erregter, klarer, photographischer Schichten deutliche quantitative Unterschiede zeigte, je nachdem langwelliges oder kurzwelliges Erregungslicht verwendet wurde. Zur Reinigung des Lichtes wurden aber lediglich gewöhnliche Farbfilter verwendet, die sehr breite Spektralgebiete hindurchliessen (vgl. Fig. 1 der III. Mitteilung). Es ergab sich als allgemeines Resultat, dass

¹⁾ I. bis III. Mitteilung: F. WEIGERT, Z. physikal. Ch. (B) 3, 377, 389. 4, 83. 1929. IV. Mitteilung: F. WEIGERT und E. ELVEGÅRD, Z. physikal. Ch. (B) 4, 209. 1929. V. und VI. Mitteilung: F. WEIGERT und M. NAKASHIMA, Z. physikal. Ch. (B) 4, 258. 1929. 7, 25. 1930.

langwellige Lichter vorwiegend negativen induzierten Photodichroismus erzeugen und kurzwellige positiven. Die Vorzeichenbenennung ist die allgemein in dieser Serie von Mitteilungen gebrauchte¹⁾: Der Dichroismus ist positiv, wenn die Durchlässigkeit in der optischen Achse des photoanisotropen Objektes am grössten ist, negativ, wenn sie am kleinsten ist. Wir haben jetzt die Versuche unter Verwendung der strengen monochromatischen Universal-Lichtfilter nach CHRISTIANSEN²⁾ wieder aufgenommen.

I. Methodik.

Die Methodik war im wesentlichen dieselbe, die in der II. und III. Mitteilung beschrieben wurde. Als Versuchsmaterial wurden wieder nicht sensibilisierte, also nicht farbenempfindliche Imperial-Gaslight-Plates, Warm Tone, einer einzigen Emulsion verwendet, die mit dem physikalischen Paraphenylendiamin-Silber-Entwickler von LUMIÈRE und SEYEWETZ vor dem Fixieren entwickelt wurden. Die Messung des Dichroismus erfolgte nach der Differentialmethode im Dichrometer im roten Licht (Filterrot-Gelatine). Die gleichfalls notwendige Bestimmung der Schwärzung der entwickelten Felder wurde halb automatisch mit dem Densographen von GOLDBERG gleichfalls im Rot durchgeführt.

Variiert wurden: 1. die Wellenlänge, 2. die Energie, 3. die Einwirkungsdauer des erregenden Lichtes, 4. die Konzentration, 5. die Temperatur und 6. die Einwirkungsdauer des Entwicklers. Zu mehr orientierenden Versuchen wurden auch einige Versuche unter Verwendung des physikalischen Quecksilberentwicklers von LUMIÈRE und SEYEWETZ ausgeführt, die am Schluss zu besprechen sind.

Wegen der grossen Anzahl der unabhängigen Variabeln, deren Einfluss zu untersuchen war, mussten sehr viel Einzelmessungen (mehr als 10000) ausgeführt werden, so dass wir uns zunächst auf die Messungen im Rot beschränkten. Dies schien auf Grund der Tabelle 14 der III.³⁾ Mitteilung erlaubt, aus der hervorging, dass der Dichroismus im Grün und Blau allerdings von den Messungen im Rot abweicht, dass aber der Verlauf in Abhängigkeit von den Erregungs- und Entwicklungsbedingungen für alle drei Farben vergleichbar war. Ausserdem war, besonders bei den stark erregten und entwickelten Feldern

¹⁾ II. Mitteilung, S. 395. ²⁾ F. WEIGERT und H. STAUDE, Z. physikal. Ch. 130, 607. 1927. E. ELVEGÅD, H. STAUDE, F. WEIGERT, Z. physikal. Ch. (B) 2, 149. 1929. ³⁾ Loc. cit. S. 108.

er Silber Niederschlag so dunkel, dass überhaupt nur Messungen im Rot möglich waren.

Von der früheren Methodik wurde in folgenden Punkten abge-
wichen:

1. Lichthoffreiheit der Platten. Einen wesentlichen Fortschritt gegen die früheren Messungen erzielten wir durch einen Lichthofschutz der Versuchsplatten. Die immerhin noch vorhandene geringe Trübung der Imperial-Gaslight-plates hatte früher zu starken Lichthöfen durch Totalreflexion an der zweiten Glasfläche geführt. Wegen der komplizierten Verhältnisse bei Reflexion von linear polarisiertem Licht wurden hierdurch die einfachen Bestrahlungsbedingungen gestört. Nach verschiedenen Versuchen mit bekannten Lichthofschutzmitteln erwies sich eine Schwarzfärbung der hinteren Glasfläche mit echter japanischer Tusche besonders wirksam. Die Tusche wurde mit wenig Wasser sehr sorgfältig an-
gerieben und mit einem Pinsel auf der Rückseite jedes einzelnen Streifens in drei-
vier dünner Schicht aufgetragen. Wie vollständig der Schutz ist, geht aus der

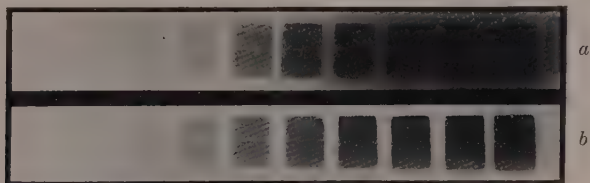


Fig. 1. Exponierte und entwickelte Plattenstreifen ohne (a) und mit (b) Lichthofschutz.

Fig. 1 hervor, in der zwei gleichartig belichtete Streifen ohne und mit Lichthofschutz wiedergegeben sind. Die Tusche haftete im Entwickler und dem von LUMIÈRE und SEYEWETZ empfohlenen schwach alkalischen Fixierbad gut an der Glasoberfläche und wurde erst im Waschwasser vorsichtig entfernt. Alle Versuchsstreifen hatten diese Vorbehandlung erfahren.

2. Das Entwicklerrezept wurde gegen früher etwas verändert, da die von LUMIÈRE und SEYEWETZ angegebene Lösung A, die Silbernitrat und Natriumsulfit enthielt, wenig haltbar war. Die beiden Salze wurden deshalb erst vor der Entwicklung gemischt. Es werden folgende Vorratslösungen hergestellt:

A_1 . 45 g Na_2SO_3 (sicc.) auf 250 cm³ H_2O .

A_2 . 18.75 cm³ 10% ige $AgNO_3$ -Lösung auf 250 cm³ auffüllen.

B . 1 g Paraphenyldiamin (freie Base), 1 g Na_2SO_3 (sicc.) in 50 cm³ H_2O .

Zur Mischung gießt man zunächst 20 cm³ A_1 in 20 cm³ A_2 und fügt unmittelbar vor der Entwicklung 4 cm³ B hinzu. Diese Mischung bezeichnen wir als Normal-
entwickler. Er entspricht der doppelten Verdünnung der Vorschrift von LUMIÈRE
und SEYEWETZ.

3. Bei der Reinigung des Lichts mit den CHRISTIANSEN-Filtern strebten wir möglichst hohe Lichtstärke und Reinheit an. Wir erreichten das Ziel in diesen Versuchen nicht durch Autokollimation wie in Mitteilung IV und V, sondern entsprechend den Versuchen von STAUDE (l. c.) durch Vergrößerung der Brennweite der

abbildenden Linse am Filterkondensor. Die Masse für die Anordnung sind in der schematischen Fig. 2 eingetragen. Die Filterlinse hatte eine Brennweite von 65 cm, und man konnte jetzt die Kondensorblende, die in einem Abstand von 130 cm abgebildet wurde, erheblich grösser nehmen als früher, was einen grossen Lichtgewinn bedeutet. Die Blende hatte die Form eines Rechtecks von 1·5 2·5 cm,

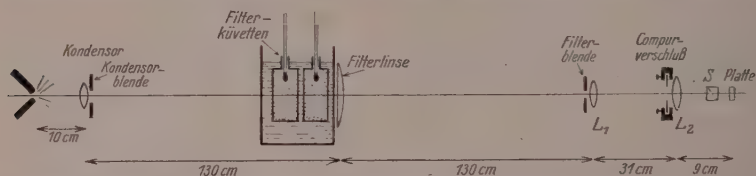


Fig. 2. Schema der verwendeten Anordnung für die CHRISTIANSEN-Filter.

das auf einer gleichartigen Pappblende als Filterblende abgebildet wurde. Zur vollkommenen Ausnutzung des Lichts wurde das Bild des Kohlebogens mit Hilfe einer in der Filterblendenebene angebrachten Linse L_1 in der kurzbrennweitigen Linse L_2 abgebildet, die das rechteckige Blendenbild in einer Grösse von 3·5 mm auf die Versuchsplatte zweimal projizierte, nachdem die Strahlung das SÉNARMONT-Prisma S passiert hatte. Die Linse war mit einem photographischen Compurverschluss verbunden. Wegen des grossen Abstands der Filterküvetten

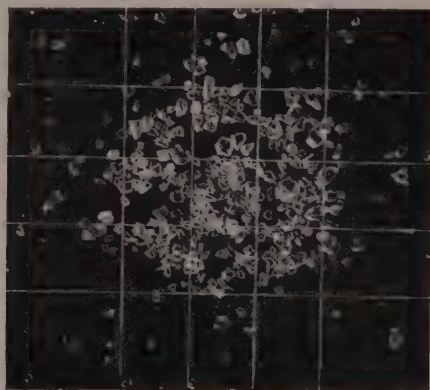


Fig. 3. In den Filterküvetten verwendetes Glaspulver (Dunkelfeldaufnahme in natürlicher Grösse), das in 10 cm Schichtdicke eine besonders wirksame Lichtreinigung bewirkte.

von dem kurzbrennweitigen Quarzkondensor wurde in ihnen das Bogenbild mit einem Durchmesser von etwa 7 cm abgebildet. Als CHRISTIANSEN-Filter wurden deshalb zwei grosse Küvetten mit angeschmolzenen geschliffenen Endplatten von Schott und Gen., Jena, von 10 cm Durchmesser und 5 cm Dicke, verwendet. Da das Licht 10 cm des Glas-Methylbenzoatgemisches passieren musste, war ein verhältnismässig grobes Glaspulver erforderlich. Wir glauben in dieser Anordnung

ein Optimum gefunden zu haben und geben in Fig. 3 eine photographische Aufnahme des verwendeten Glaspulvers in natürlicher Grösse. Wir wollen noch darauf hinweisen, dass bei Verwendung des Filterkondensors mit langer Brennweite die früher empfohlenen einfachen Wasserbäder die Abbildung der Blende verschlechtern, so dass wir einen Trog mit Abschlussplatten aus Spiegelglas verwenden mussten (käuferlicher Aquariumtrog). Für die Konstanzhaltung der Temperatur genügte ein guter Rührer und ein einfacher Toluolregulator, oder in der Nähe der Zimmertemperatur das Regulieren mit der Hand. Die Temperatur musste innerhalb der Filterküvetten durch zwei kleine Thermometer gemessen werden, da sich bei der dicken Glas-Methylbenzoat-Schicht die Temperaturgleichheit beim Wechsel der Thermostaten-temperatur erst nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde einstellte.

Da nach der Theorie der CHRISTIANSEN-Filter niemals eine vollständige Auslöschung des filterfremden Lichts erfolgen kann, wurden, besonders zur Ausschaltung des kurzwelligen Lichts, geeignete Filter (Filterrot, Kaliumbichromat, Kaliumchromat) verwendet. Ihre Auswahl geschah durch folgende einfache Methode: Unmittelbar vor der rechteckigen Filterblende wurde ein grosser weisser Blendenschirm angebracht, der das zerstreute filterfremde Licht von den Versuchsobjekten abhalten sollte. Bei Beobachtung dieses zerstreuten Lichts mit einem Handspektroskop sah man für das Spektralgebiet des Filterlichts eine ausgesprochene dunkle Bande. Man suchte nun das Schutzfilter so aus, dass seine Absorptionskante noch in einem gewissen Abstand von der dunklen Bande lag, so dass das Filterlicht nicht zu sehr geschwächt wurde. In der Fig. 4 ist zweimal das vom Filter durchgelassene Spektralgebiet und die dunkle Bande im filterfremden Licht wiedergegeben, wie sie im Spektroskop in der Umgebung der Filterblende erscheint. Die Temperatur des Thermostaten war 32.1° , so dass das Filterlicht einem engen Spektralgebiet bei $500\text{ m}\mu$ entsprach.

Mit Hilfe dieser Bande, die auffallend scharf ist, lässt sich die Lage des Maximums des Filterlichts viel leichter feststellen als durch Beobachtung des Filterlichts selbst. Die Tabelle 1 gibt für die von uns verwendete Glassorte die zu jeder Wellenlänge des Filterlichts gehörige Temperatur t .

4. Energiemessung. In der dritten Zeile der Tabelle ist die Beleuchtungsstärke an der Stelle der Versuchsplatten in unserer Anordnung ohne (E) und mit Schutzfilter (E') angegeben. Sie wurde mit einer klein abgeblendeten Thermosäule nach VOEGE von ZEISS gemessen. Die Eichung der Thermosäule wurde mit einer bekannten Normalglühlampe durchgeführt. Diese Angaben gelten nur der Grössenordnung nach, da die zur Beleuchtung verwendete selbstregulierende 10 Amp.-Bogenlampe ohne weitere Kontrolle am Stadtnetz brannte, so dass Abweichungen bis etwa 30% vorkommen können. Der Verlauf der Energie E ohne Schutzfilter mit abnehmender Wellenlänge ist aber durchaus im erwarteten Sinne, da die schwarze

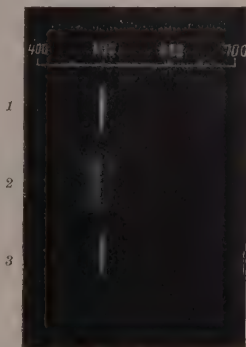


Fig. 4. Gitterspektrogramm des Filterlichts bei $500\text{ m}\mu$ (1 und 3) und der dunklen Bande (2) im zerstreuten Licht in unmittelbarer Nachbarschaft der Filterblende.

Tabelle 1.

λ	680	660	640	620	600	590	580	570 $m\mu$
t	13.8	14.5	16.2	18.0	19.5	20.5	21.5	22.6°
E	287	248	210	185	184	165	155	$137 \cdot 10^{-5} \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{sec.}$
E'	168	145	108	157	138	112	95	$69 \cdot 10^{-5} \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{sec.}$
Schutzfilter	Rot II			$K_2Cr_2O_7$				

λ	560	540	520	500	480	440 $m\mu$
t	23.7	26.0	28.7	32.1	36.0	45.50°
E	86	81	64	43	24.5	$10.5 \cdot 10^{-5} \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{sec.}$
E'	70	60	34	18.8	16.5	$6.3 \cdot 10^{-5} \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{sec.}$
Schutzfilter	K_2CrO_4			$CuSO_4$		

Strahlung stark abnimmt und die Halbwertbreite des von den CHRISTIANSEN-Filtern durchgelassenen Spektralgebiets immer enger wird¹⁾.

5. Zur Variation der Intensität des Erregungslichts wurde bei einigen Versuchen unmittelbar vor der abbildenden Linse L_2 in Fig. 2 ein verschiebbarer Graukeil nach GOLDBERG angebracht. Dadurch konnte das Doppelfeld auf der Versuchsplatte in gleichmässiger Weise geschwächt werden.

Die Lichtschwächung bei den verschiedenen Keileinstellungen wurde gleichfalls mit der Thermosäule (für 600 $m\mu$) ermittelt und ergab für die vier benutzten Intensitätsstufen A bis D die in der Tabelle 2 angegebenen Beleuchtungsstärken und relativen Intensitäten.

Tabelle 2.

Belichtungsstufen	A	B	C	D
Auffallende Energie bei $\lambda = 600 m\mu$	173	34.7	18.3	$9.5 \cdot 10^{-5} \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{sec.}$
Relative Intensität	1	0.2	0.105	0.055

6. Die Darstellung der Messungsergebnisse war in der früheren Mitteilung III nur ein tabellarische. Es wurde in die Tabellen der gemessene Dichrometerwinkel 2α in Abhängigkeit von Belichtungs- und Entwicklungsdauer eingetragen. Wegen der für beide Variablen zunehmenden Schwärzung der entwickelten Felder lassen sich aber diese Werte nicht unmittelbar vergleichen. Es wurde deshalb der „Relative Dichroismus“ berechnet, indem aus 2α durch Multiplikation mit 0.015 der Dichroismus D ermittelt wurde²⁾, der die Differenz der Extinktion in Richtung des elektrischen und magnetischen Vektors der erregenden polarisierten Strahlung angibt. Dann wurde durch die im Densographen gemessene Extinktion S dividiert,

¹⁾ Vgl. hierzu V. Mitteilung: S. 268, Fig. 19.

²⁾ Vgl. II. Mitteilung: S. 394,

399. III. Mitteilung: S. 90.

und man erhält durch Multiplikation des Quotienten mit 100 den Prozentgehalt des Silbers, das in dichroitischer Form vorliegt. Diese Funktion D/S berechnet sich einfach nach $1.5 \, 2\alpha/S$.

Der photographische Sinn dieser Art der Darstellung geht vielleicht am klarsten aus der Fig. 5 hervor. Sie stellt dreimal die Kopie desselben Plattenstreifens dar,

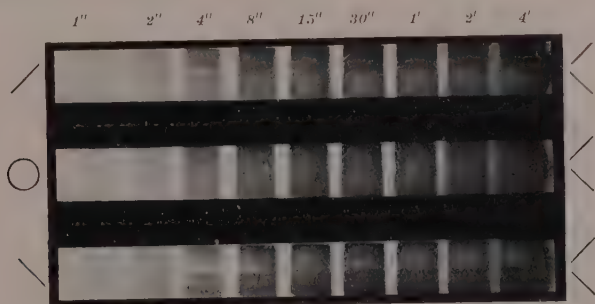


Fig. 5. Induziert photodichroitische Doppelfelder. (Erläuterung im Text)¹⁾.

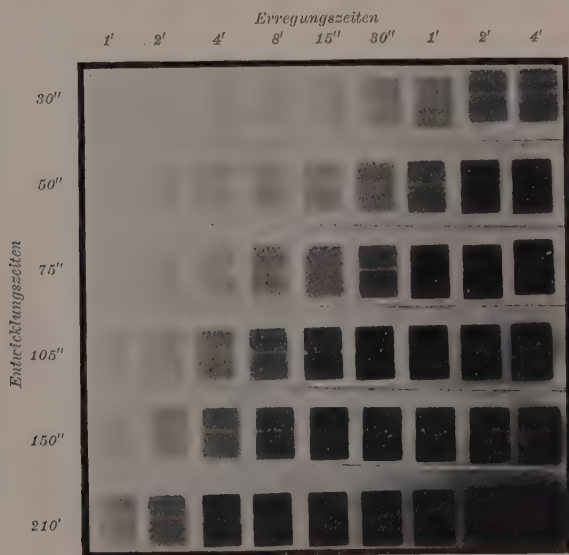


Fig. 6. Vollständige Streifenserie für verschiedene Entwicklungszeiten. Für die Dunkelfärbung der Felder geben die Angaben für S in Tabelle 3 die quantitativen Schwärzungswerte an.

¹⁾ Vgl. S. 336.

auf dem in üblicher Weise mit geometrisch zunehmenden Expositionszeiten von 1 Sekunde bis 4 Minuten neun Doppelfelder gedruckt und dann entwickelt waren. Die Schwingungsrichtungen des linear polarisierten Lichts für die beiden Hälften des Doppelfeldes sind auf der rechten Seite angegeben. Die mittlere Kopie wurde nun mit natürlichem, die beiden äusseren mit linear polarisiertem Licht hergestellt, dessen Schwingungsebene links angegeben ist. Man erkennt den Unterschied der Schwärzung der beiden Hälften der Doppelfelder, der nichts anderes als der Dichroismus D ist, während die im natürlichen Licht gemessene Schwärzung S selbst im mittleren Streifen sichtbar ist.

Da in diesem Fall die Hälfte der Doppelfelder, für welche die Schwingungsrichtung bei der Exposition und bei der Kopie die gleiche war, dunkler ist, liegt überall negativer Dichroismus vor. (Wir haben für dieses Beispiel einen sehr extremen Fall von S. 349 für starkes gelbes Licht bei der Exposition gewählt.)

In der Fig. 6 ist das Aussehen einer vollständigen Messungsserie wiedergegeben, aus der hervorgeht, dass die Belichtungen immer im Gebiet der normalen photographischen Exposition, also im aufsteigenden Ast der photographischen Schwärzungskurve liegen. Die Felder der verwendeten Platten haben bei kurzer Entwicklung eine rotgelbe Farbe, die mit zunehmender Entwicklung in schwarzbraun

Tabelle 3. Erregungslicht $\lambda = 560 \text{ m}\mu$ (Chromat-Schutzfilter).
Entwicklungstemperatur 26° . Messung im Rot.

Entw.- Zeit (Sek.)		Erregungszeit								
		1"	2"	4"	8"	15"	30"	1'	2'	4'
30	2α	—	0	0	+0.04	+0.12	+0.32	+0.67	+1.08	+0.94°
	S	—	—	—	0.08	0.12	0.20	0.26	0.32	0.4
	D/S	—	—	—	+0.75	+1.50	+2.40	+3.85	+5.07	+3.50
50	2α	—	0	+0.03	+0.09	+0.19	+0.51	+1.20	+1.96	+1.50°
	S	—	0.06	0.15	0.3	0.4	0.5	0.58	0.67	0.80
	D/S	—	—	+0.30	+0.45	+0.71	+1.53	+3.11	+4.38	+2.81
75	2α	—	—	+0.03	+0.06	+0.23	+0.88	+1.96	+2.67	+1.75°
	S	0.08	0.14	0.3	0.57	0.74	0.9	1.02	1.13	1.32
	D/S	—	—	+0.15	+0.19	+0.47	+1.45	+2.88	+3.55	+1.99
105	2α	—	—	+0.03	+0.05	+0.25	+1.15	+2.85	+3.75	+1.50°
	S	—	0.28	0.58	0.98	1.33	1.74	2.00	2.12	2.37
	D/S	—	—	+0.08	+0.08	+0.28	+1.25	+2.15	+2.65	+0.95
150	2α	—	—	+0.04	+0.12	+0.28	+1.10	+2.60	+4.45	+0.70°
	S	0.15	0.38	0.73	1.2	1.63	2.25	2.49	2.76	2.98
	D/S	—	—	+0.08	+0.15	+0.26	+0.73	+1.57	+2.41	+0.35
210	2α	—	+0.04	+0.1	+0.35	+0.4	+0.1°	zu dunkel	zu dunkel	zu dunkel
	S	0.33	0.54	0.97	1.62	2.44	3.24	3.7	4.0	4.2
	D/S	—	+0.12	+0.15	+0.32	+0.25	+0.45	—	—	—

übergeht. Bei der Messung im Rot stört die Buntfarbigkeit nicht; wir sind uns jedoch darüber im klaren, dass unsere Ergebnisse nur einen kleinen Ausschnitt aus dem gesamten Erscheinungskomplex

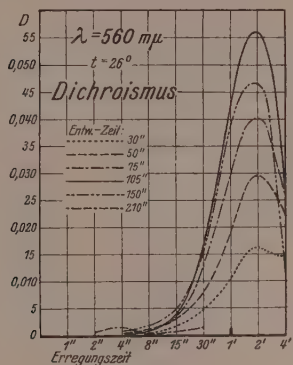


Fig. 7.

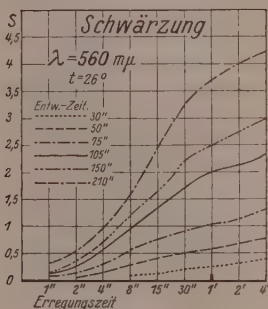


Fig. 8.

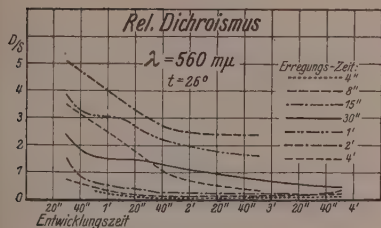


Fig. 9.

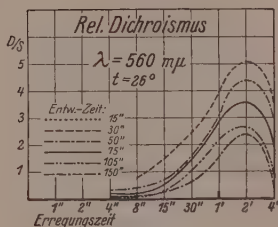


Fig. 10.

Fig. 7 bis 10. Verschiedene Arten der Darstellung der in Tabelle 3 wiedergegebenen Messungen.

Fig. 7. Abszisse Erregungszeit; Ordinate Dichroismus ($0.015 \cdot 2\alpha$). Die dichroitischen Effekte sind nicht direkt vergleichbar, weil die Schwärzung in allen Farben verschieden ist.

Fig. 8. Abszisse Erregungszeit; Ordinate Schwärzung. Normale Schwärzungskurven, die sich nicht von Kurven unterscheiden, die in natürlichem Licht erhalten werden.

Fig. 9. Abszisse Entwicklungszeit; Ordinate Rel. Dichroismus. Die auffallende Negativierung mit zunehmender Entwicklungszeit kommt gut zum Ausdruck (vgl. S. 342).

Fig. 10. Abszisse Erregungszeit; Ordinate Rel. Dichroismus. Der charakteristische Einfluss der verschiedenen Erregungsfarben kommt in dieser Darstellung am besten zur Geltung.

wiedergeben, der vollständig in allen Farben gemessen werden müsste (vgl. dazu S. 330). Die Tabelle 3 gibt für dieselbe Serie die Resultate der Messungen an. Die Diagramme 7 bis 10 stellen verschiedene

Inten- und graphischen Darstellung der Messungen dar, unter denen die letzte die charakteristischste zu sein scheint.

Das vollständige Versuchsmaterial, das in 54 Tabellen niedergelegt ist, soll von dem einen von uns (SHIDEI) an anderer Stelle publiziert werden. Hier soll an Hand von ausgewählten graphischen Darstellungen die Abhängigkeit des relativen Dichroismus von den verschiedenen Variablen diskutiert werden.

II. Einfluss der Wellenlänge des Erregungslichtes.

Da es zunächst nicht möglich ist, die Beeinflussung des relativen Dichroismus durch die Entwicklungsdauer ohne willkürliche Annahmen auszuschalten, sind in den folgenden Diagrammen entsprechend Fig. 10 stets die verschiedenen Kurven gleicher Entwicklungszeit eingetragen. Sie entsprechen den horizontalen Spalten der Tabelle 3 und den einzelnen Streifen der Fig. 6. Um einen Vergleich zu ermöglichen, wurde die Art der Strichelung immer in derselben Reihenfolge für steigende Entwicklungszeiten gewählt, während die wirklichen Einwirkungszeiten des Entwicklers besonders vermerkt sind. Der häufig nicht ganz glatte Verlauf der Kurven ist durch die Unregelmässigkeit des Plattenmaterials und Unsicherheiten der Messungen, besonders von *S* bedingt. Es liegen hier natürlich genau dieselben Schwierigkeiten für die exakte Reproduzierbarkeit der Messungen vor, wie bei allen sensitometrischen Versuchen an photographischen Materialien. Auf der Abszissenachse ist der Logarithmus der Erregungszeiten abgetragen, die in den Hauptserien wie früher 1, 2, 4, 8, 15, 30 Sekunden, 1, 2, 4 Minuten betragen und in einigen Fällen noch weiter auf 8, 16, 32 Minuten ausgedehnt wurden. In einigen Versuchen wurden kürzere Expositionen mit dem S. 332 erwähnten photographischen Compurverschluss ermöglicht, und zwar in Abstufungen von 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.1, 0.2, 0.5 und 1 Sekunde. Natürlich gelten diese Zeiten nur der Grössenordnung nach, da der technische Compurverschluss kein Präzisionsinstrument ist; sie genügten aber zur allgemeinen Orientierung über die Wirkung kurzer Erregungszeiten.

Der Anblick der Kurvenscharen in den verschiedenen Diagrammen (Fig. 11 bis 13) zeigt unmittelbar, dass jedem Spektralgebiet ein ganz bestimmter Kurventypus zukommt, der sich aber bei geringen Änderungen der Erregungsfarbe nur wenig ändert. Dies geht besonders deutlich aus den kleiner gewählten Spektralstufen zwischen 600 und 560 $m\mu$ hervor (Fig. 12). Es ist noch kein vollkommener Vergleich

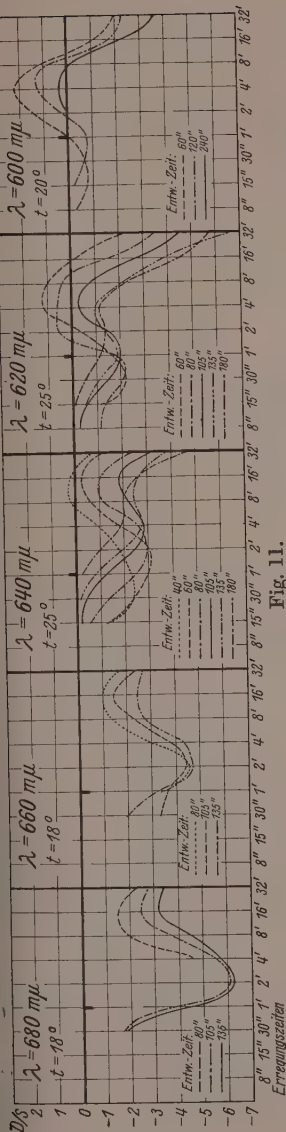


Fig. 11.

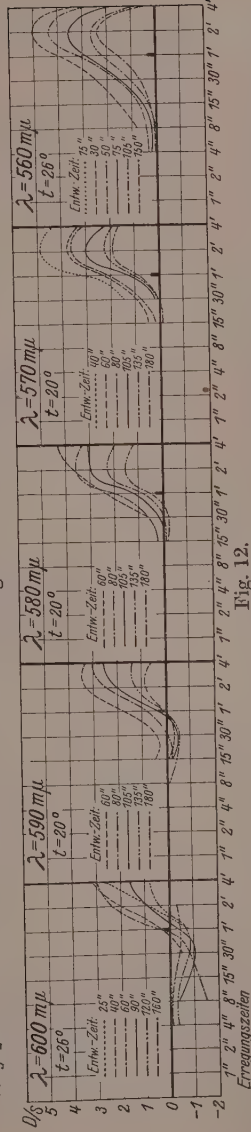


Fig. 12.

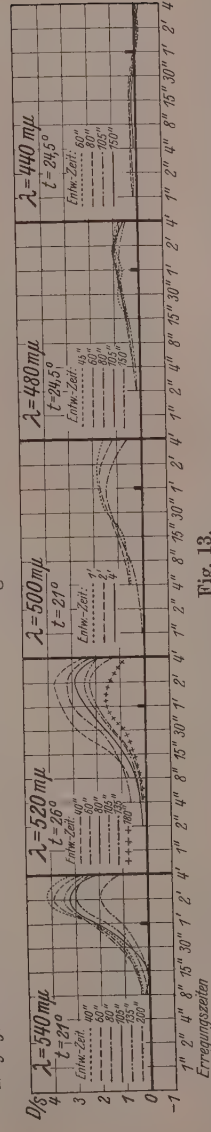


Fig. 13.

Fig. 11 bis 13. „Farbenspektrum“ der photographischen Schicht. Kurventypen für den relativen Dichroismus D/S bei Erregung mit verschiedenen Spektralfarben. Um einen rohen Vergleich der Farbenempfindlichkeit zu ermöglichen, ist die Erregungszeit 1 Sek. allen Diagrammen hervorgehoben. Für 600 $m\mu$ sind 2 Diagramme mit langer und kürzerer Erregungszeit wiedergegeben.

möglich, da die Erregungsenergien E nach Tabelle I stark voneinander abweichen und da die spektrale photographische Empfindlichkeit verschieden ist. Wir können aber trotzdem allgemein den Kurvenverlauf in folgender Weise beschreiben.

Für die langwelligen roten Farben ist der induzierte Photodichroismus ausgesprochen negativ. Bei zunehmender Erregungszeit krümmen sich die Kurven wieder der Nulllinie zu, um bei weiter fortgesetzter Erregung wieder scharf nach negativen Werten umzubiegen. Die Schwärzungskurven verlaufen aber normal (vgl. Fig. 8 auf S. 337). Mit zunehmender Entwicklungszeit ist eine zunehmende Negativierung sehr auffallend. Ausnahmen hiervon finden wir besonders bei den eingehend untersuchten hellroten Farben bei 640 und 620 $m\mu$ im Gebiet der kürzeren Erregungszeiten. Wenn man in diesen Erregungsgebieten die Tabellen in vertikaler Reihe verfolgt also die Abhängigkeit des relativen Dichroismus bei einer bestimmten Erregung von der Entwicklungszeit betrachtet, kommt man zu einem Maximum des negativen Wertes bei einer mittleren Entwicklungszeit. Der Dichroismus kann bei lange fortgesetzter Entwicklung vollkommen verschwinden.

Auf diese merkwürdige Erscheinung wurde schon bei der früheren Diskussion in Mitteilung III, als mit einem gewöhnlichen Rotfilter erregt wurde, aufmerksam gemacht. Sie kommt in den hier wiedergegebenen Diagrammen dadurch zum Ausdruck, dass die Plattenstreifen bei längerer Entwicklung erst später anfangen dichroitisch zu werden als bei kürzerer. Wir sind davon überzeugt, dass hier eine Anomalie vorliegt, denn auch gerade im Gebiet der langen Entwicklung werden die erregten Stellen auffallend stark doppelbrechend, während ein Dichroismus fast ganz fehlen kann. Die Messung der Doppelbrechung soll bei einer späteren Erweiterung unserer Versuche ausgeführt werden. Ihr starkes Auftreten ist ganz charakteristisch an die langwelligen Erregungsfarben und den negativen Dichroismus geknüpft.

Beim Übergang zu gelbroten, gelben und grünen Farben (Fig. 12) ist der induzierte Photodichroismus bei kurzen Erregungen immer noch negativ, der aufsteigende Ast überschreitet aber immer weiter die Abszissenachse nach positiven Werten. Die zweite Umkehr nach negativen Werten kommt hier nicht mehr deutlich zum Ausdruck, weil die Belichtungen nur bis zu 4 Minuten ausgedehnt wurden (Fig. 12). Dass aber auch im Grün Negativierung eintritt, geht aus dem Diagramm 14 hervor, bei dem die Belichtung weiter ausgedehnt wurde¹⁾.

¹⁾ Für diese Messungen danken wir Herrn Dr. STIEBEL.

Bis auf geringe Ausnahmen in den Anfangs-Erregungszeiten ist in diesen Spektralgebieten die zunehmende Negativierung des relativen Dichroismus mit der Entwicklungsdauer ganz allgemein. Sie äussert sich allerdings hier vorwiegend in einer Abnahme des positiven Dichroismus. Im Gelb bei $580\text{ m}\mu$ ist der anfängliche negative Teil der Kurven nur noch bei langen Entwicklungszeiten schwach ausgebildet und verschwindet im Gelbgrün bei $560\text{ m}\mu$ vollkommen. Die schwache Krümmung des ansteigenden Astes der Kurven verrät noch ihre Verwandtschaft mit den Kurventypen der langwelligen Farben, die auch in dem ausgesprochenen absteigenden Ast bei längerer Erregungsdauer noch vorhanden ist. Die Verkleinerung der positiven Werte mit wachsender Entwicklungsdauer ist jetzt die Regel.

Beim Übergang zu kürzeren Wellenlängen bleibt dieser Kurventypus unter allgemeiner Abflachung noch erhalten. Diese Abflachung schreitet bis zum Dunkelblau bei $440\text{ m}\mu$ immer weiter fort, in welchem Spektralgebiet bei starken Belichtungen wieder schwache negative Effekte auftreten.

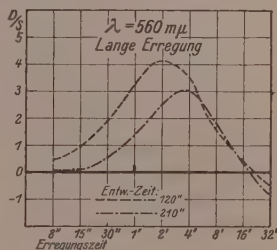


Fig. 14. Auftreten von negativem Dichroismus bei lang ausgedehnter Erregung mit grünem Licht.

Wir betrachten die Kurventypen für die kurzwelligen Strahlen nicht als vollkommen sicher, weil wegen der schwachen Trübung unserer „Imperial-Gaslight-Plates“ eine mit abnehmender Wellenlänge immer mehr verstärkte Streuung des Lichtes eintritt, die natürlich eine teilweise Depolarisation des Erregungslichtes zur Folge hat. Die Abnahme der photodichroitischen Effekte mit abnehmender Wellenlänge ist aber eine so allgemeine Erscheinung auch beim primären Photodichroismus in viel klareren Photochloridschichten und bei den ganz klaren Farbstoffschichten, dass wir sie auch für den induzierten Photodichroismus für reell halten. Ausserdem machten wir qualitativ dieselbe Beobachtung schon früher bei den selbst hergestellten LIPPMANN-Emulsionen, die an optischer Reinheit unser Versuchsmaterial weit übertrafen. Die Negativierung bei starken Erregungen hängt vielleicht mit der bei diesen Farben auftretenden Solarisation zusammen. Sie ist daher wohl nicht mit dem absteigenden Ast bei den längerwelligen Farben zu vergleichen, die in Erregungsgebieten auftreten, in denen noch keine Andeutung von Solarisation vorhanden ist.

Wir können auf Grund des umfangreichen Materials mit Sicherheit sagen, dass für jedes Spektralgebiet der Typus der Kurvenscharen durchaus charakteristisch ist (vgl. hierzu Kap. III). Wir können nicht etwa durch verlängerte Entwicklungsdauer eine Kurve für eine Wellenlänge — etwa $570\text{ m}\mu$ — genau in eine Kurve einer anderen Wellenlänge — etwa $590\text{ m}\mu$ — überführen. Wenn man bei 180 Sekunden Entwicklung auch den Anfangsteil der 570 -Kurven negativieren kann, so ist ihre Neigung oder Gradation doch erheblich kleiner als die der entsprechenden 590 -Kurven bei 80 Sekunden.

Durch die neuen Methoden kommt also bei der photographischen Schicht eine ausgesprochene „Farbentüchtigkeit“ zur Erscheinung, die bisher noch unbekannt war¹⁾, und Fig. 11 bis 13 stellen ein „Farbenspektrum“ dar, wie es die photographische Platte empfindet. Man ist jetzt zum erstenmal in stande folgendes photographische Problem zu lösen: Auf einer Platte sei mit einer zunächst unbekannten Wellenlänge eine Belichtungsserie im polarisierten Licht gedruckt. Durch Entwicklung unter bestimmten Bedingungen und nachherige dichrometrische und sensitometrische Messung kann man dann sehr genau die Wellenlänge des Erregungslichtes feststellen.

III. Einfluss der Entwicklungsbedingungen auf den Kurventypus.

Es wurde schon früher darauf hingewiesen, dass es zunächst nicht möglich ist, den Einfluss der Entwicklungsbedingungen auf den Kurventyp etwa rechnerisch zu eliminieren. Um hier durch Probieren einfachere Bedingungen aufzufinden, wurden einige gleichartig bei $600\text{ m}\mu$ exponierte Serien bei verschiedenen Verdünnungen und Temperaturen des Entwicklers weiter behandelt.

Die folgenden Diagramme 15 und 16 zeigen zunächst die Kurvenscharen bei Entwicklung mit dem Normalentwickler bei 15° , 20° und 26° , dann bei 20° den Einfluss der Verdünnung auf die Kurven. Wegen der normalen Verlangsamung des Entwicklungsvorganges bei der tiefen Temperatur und bei den höheren Verdünnungen wurde die Entwicklungsdauer ausgedehnt, um vergleichbare Schwärzungen zu erhalten.

Wenn auch der allgemeine Charakter der Kurven durch ihren Beginn mit negativen Werten und späteren Anstieg zu positiven in allen Fällen übereinstimmend für $600\text{ m}\mu$ charakteristisch ist, äussert sich doch der Einfluss der verschiedenen Entwicklungsbedingungen

¹⁾ Kurze Mitteilung: F. WEIGERT und J. SHIDEI, Naturw. 18, 532. 1930.
F. WEIGERT, Z. wiss. Phot. 29 (SCHAUM-Festschrift), 193. 1930.

kompliziertesten. Die Negativierung des relativen Dichroismus mit zunehmender Entwicklungsdauer ist im ganzen Belichtungsintervall sehr stark, und die Kurven liegen weit auseinander. Die Temperatur hat keinen sehr ausgesprochenen Einfluss. Dagegen rücken die einzelnen Kurven bei zunehmender Verdünnung des Entwicklers immer näher und fallen bei 8facher Verdünnung, wenigstens im mittleren

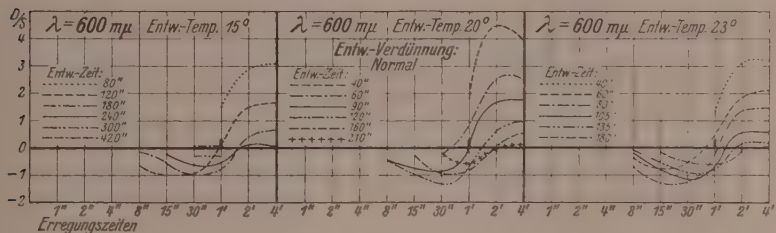


Fig. 15.

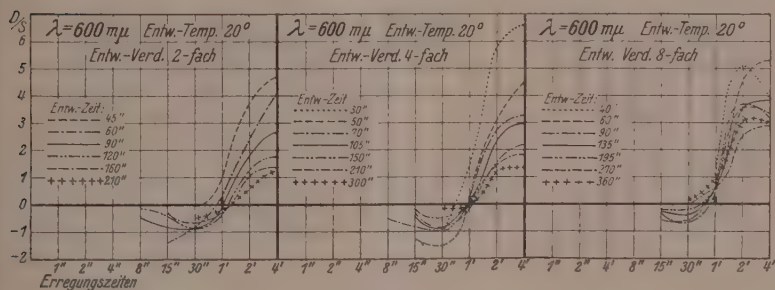


Fig. 16.

Fig. 15 und 16. Rel. Dichroismus bei Erregung mit $600 \text{ m}\mu$ unter verschiedenen Entwicklungsbedingungen. Der allgemeine Kurventypus ist durchaus reproduzierbar (vgl. die $600 \text{ m}\mu$ -Kurven in Fig. 11 und 12). Näheres im Text.

aufsteigenden Ast praktisch in eine Kurve zusammen. Bei langen Erregungen sind aber die Streuungen auch hier noch gross.

Dieses letzte Ergebnis liefert einen Hinweis auf die weitere experimentelle Durchführung des Problems. Man muss wahrscheinlich mit verdünnten Entwicklern bei mittleren Temperaturen arbeiten. Wir haben hier ein Analogon zu den guten Eigenschaften der hochverdünnten photographischen „Standentwickler“. Für den verwendeten physikalischen Paraphenylendiamin-Silberentwickler ist hier eine Schwierigkeit störend, da er sich gemischt auch in verdünntem Zu-

stand ziemlich schnell unter Abscheidung von Silber zersetzt. Diesen Missstand zeigte der schon erwähnte Quecksilberentwickler weniger, mit dem auf S. 352 einige Versuche beschrieben sind. Auch bei Entwicklung mit einem hochverdünnten chemischen Entwickler sind vielleicht einfachere Verhältnisse zu erwarten¹⁾.

Es sei hier darauf hingewiesen, dass die Schwärzungskurven in Abhängigkeit von der Entwicklungszeit die aus der Sensitometrie photographischer Schichten bekannten Eigenschaften zeigen. Vgl. das Beispiel Fig. 8.

IV. Einfluss der Erregungsintensität auf den Kurventypus.

Schon an verschiedenen Stellen in dieser Serie von Mitteilungen²⁾ wurde auf die Bedeutung der Kenntnis des Einflusses der Lichtintensität auf die verschiedenen photodichroitischen Effekte hingewiesen. Es ergaben sich immer neue experimentelle Schwierigkeiten, die z. B. bei der Untersuchung der Sehpurpurgelatine in dem Vorkommen der Nachwirkungen lagen. Am meisten hinderte der Mangel sehr intensiver einfarbiger Belichtungen die Ausführung dieser Versuche. Da wir nun hier beim entwickelbaren induzierten Photodichroismus auch schon mit geringen Intensitäten gut messbare Effekte erhielten, und da ausserdem unsere Filteranordnung besonders wirksam war, wurden einige Versuche in dieser Richtung unternommen.

Die Versuche schliessen sich an die bekannten photographischen Messungen an, die den Zweck haben, die Abweichungen vom BUNSEN-ROSCOE'schen Gesetz zu ermitteln, welches bei gleichem Produkt aus Lichtintensität i und Belichtungszeit t die gleiche photochemische Wirkung fordert. Es ist bekannt, dass dieses Gesetz bei den photographischen Prozessen nicht streng gilt. Die Abweichungen werden durch mehr oder weniger gut stimmende empirische Funktionen dargestellt, unter denen die Regel von SCHWARZSCHILD die bekannteste ist.

Unsere Versuche zeigten nun, dass die Abweichungen für den relativen Photodichroismus ganz ausserordentlich gross sind, auch in Belichtungsintervallen, in denen für die Schwärzung das BUNSEN-ROSCOE'sche Gesetz noch annähernd gilt.

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen wurde festgestellt, dass die Wirkung des in dieser Mitteilung verwendeten physikalischen Ag-Entwicklers auf unfixierte Platten zum Teil eine chemische Entwicklung ist, so dass gemischte Effekte vorliegen. Es sollen demnächst gemeinsam mit Dr. STIEBEL weitere Versuche mitgeteilt werden, die eine Vereinfachung der Erscheinungen bezwecken.

²⁾ Z. B. Mitteilung V: S. 42, Anmerkung 1.

Fig. 17.

The figure consists of five vertically stacked graphs, labeled A through E, each representing a different exposure level (Belichtungsstufe). The y-axis for all graphs is 'Rel. Intensität' (Relative Intensity), ranging from 0 to 3. The x-axis is 'Erregungszeiten' (Excitation times), with values in minutes (m) and seconds (s).

- A:** $\lambda = 500 \text{ m}\mu$, Rel. Intensität 1.0. Curves for Einw.-Zeit.: 60'', 90'', 120'', 180'', 240''.
- B:** $\lambda = 500 \text{ m}\mu$, Rel. Intensität 0.2. Curves for Einw.-Zeit.: 60'', 90'', 120'', 180'', 240''.
- C:** $\lambda = 500 \text{ m}\mu$, Rel. Intensität 0.105. Curves for Einw.-Zeit.: 60'', 90'', 120'', 180'', 240''.
- D:** $\lambda = 500 \text{ m}\mu$, Rel. Intensität 0.055. Curves for Einw.-Zeit.: 60'', 90'', 120'', 180'', 240''.
- E:** $\lambda = 500 \text{ m}\mu$, Rel. Intensität 0.055. Curves for Einw.-Zeit.: 60'', 90'', 120'', 180'', 240''.

Fig. 18.

The figure consists of five vertically stacked graphs, labeled A through E, each representing a different exposure level (Belichtungsstufe). The y-axis for all graphs is 'Rel. Intensität' (Relative Intensity), ranging from 0 to 3. The x-axis is 'Erregungszeiten' (Excitation times), with values in minutes (m) and seconds (s).

- A:** $\lambda = 620 \text{ m}\mu$, Rel. Intensität 1.0. Curves for Einw.-Zeit.: 60'', 90'', 120'', 180'', 240''.
- B:** $\lambda = 620 \text{ m}\mu$, Rel. Intensität 0.2. Curves for Einw.-Zeit.: 60'', 90'', 120'', 180'', 240''.
- C:** $\lambda = 620 \text{ m}\mu$, Rel. Intensität 0.105. Curves for Einw.-Zeit.: 60'', 90'', 120'', 180'', 240''.
- D:** $\lambda = 620 \text{ m}\mu$, Rel. Intensität 0.055. Curves for Einw.-Zeit.: 60'', 90'', 120'', 180'', 240''.
- E:** $\lambda = 620 \text{ m}\mu$, Rel. Intensität 0.055. Curves for Einw.-Zeit.: 60'', 90'', 120'', 180'', 240''.

Fig. 19.

The figure consists of five vertically stacked graphs, labeled A through E, each representing a different exposure level (Belichtungsstufe). The y-axis for all graphs is 'Rel. Intensität' (Relative Intensity), ranging from 0 to 3. The x-axis is 'Erregungszeiten' (Excitation times), with values in minutes (m) and seconds (s).

- A:** $\lambda = 620 \text{ m}\mu$, Rel. Intensität 1.0. Curves for Einw.-Zeit.: 60'', 90'', 120'', 180'', 240''.
- B:** $\lambda = 620 \text{ m}\mu$, Rel. Intensität 0.2. Curves for Einw.-Zeit.: 60'', 90'', 120'', 180'', 240''.
- C:** $\lambda = 620 \text{ m}\mu$, Rel. Intensität 0.105. Curves for Einw.-Zeit.: 60'', 90'', 120'', 180'', 240''.
- D:** $\lambda = 620 \text{ m}\mu$, Rel. Intensität 0.055. Curves for Einw.-Zeit.: 60'', 90'', 120'', 180'', 240''.
- E:** $\lambda = 620 \text{ m}\mu$, Rel. Intensität 0.055. Curves for Einw.-Zeit.: 60'', 90'', 120'', 180'', 240''.

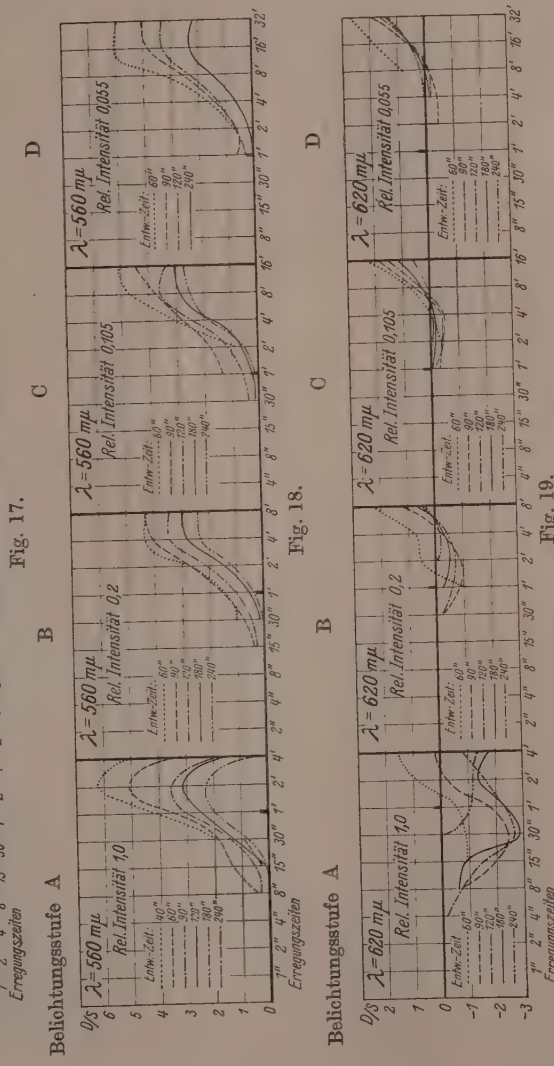


Fig. 17 bis 19. Versuche zur Ermittlung des Intensitätseinflusses auf den rel. Dielroismus bei 500, 560 und 620 m μ . Näheres im Text.

Die Erregungen wurden bei den Wellenlängen 500, 560 und 620 $m\mu$ vorgenommen, und zwar wurden jedesmal vier vollständige Serien bei verschiedenen Stellungen des S. 334 erwähnten Graueils, in den Belichtungsstufen *A* bis *D*, durchgeführt (Fig. 17 bis 19). Die Erregungszeiten wurden mit fortschreitender Abschwächung der Lichtintensität durch den Keil immer länger gewählt, so dass die Gesamtenergie, welche die Schicht getroffen hat, in allen vier Serien vergleichbar war. Zur Entwicklung wurde der Normalentwickler in Zeiten verwendet, die für alle Serien in derselben Weise abgestuft waren. Der allgemeine Kurventypus ist für 500 und 560 $m\mu$ derselbe wie in den entsprechenden Diagrammen auf S. 339. Dagegen verändert er sich für 620 $m\mu$ stark mit der absoluten Erregungsintensität (Fig. 19).

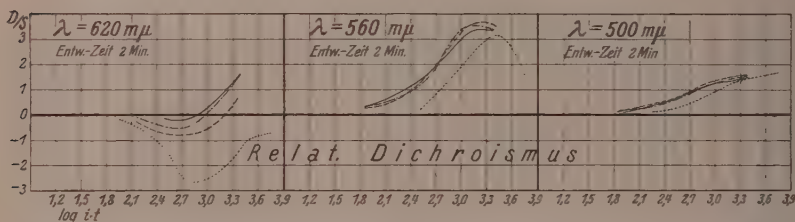


Fig. 20. Einfluss der Lichtintensität auf den rel. Dichroismus bei gleichen Energiemengen ($i \cdot t$). Strichelung für die Intensitätsstufen: A; B ----; C -.-.-; D —.

In der Fig. 20 sind dann die D/S -Werte in Abhängigkeit vom Logarithmus der einwirkenden Energiemengen $i \cdot t$ für die vier Intensitätsstufen bei einer einzigen Entwicklungsdauer von 120 Sekunden eingetragen. Der Verlauf für andere Entwicklungszeiten ist durchaus analog. Die Kurvenscharen zeigen, dass für 500 und 560 $m\mu$ der Verlauf der Kurven bei den geringen Lichtintensitäten praktisch unabhängig von der Intensität ist, dass also das BUNSEN-ROSCHESCHE Gesetz annähernd gültig ist. Für die höchste Intensitätsstufe *A* liegen aber die Kurven bei 500 $m\mu$ deutlich und bei 560 sehr viel niedriger als für *B* bis *D*. Sehr viel grössere Unterschiede findet man aber für das rotgelbe Erregungslicht bei 620 $m\mu$. Während der Kurventyp für die niedrigen Intensitätsstufen *B* bis *D* ungefähr den rotgelben bis gelben Farben entspricht, ist er für die höchste Intensitätsstufe ausgesprochen „rot“. Die Verschiebungen kann man in allen Fällen als eine Negativierung des durch dieselbe Energie induzierten Photo-

denroismus mit wachsender Lichtintensität beschreiben. Es wurde schon darauf hingewiesen, dass die Schwärzungskurven bei ähnlicher Auftragung keine wesentlichen Unterschiede zeigen, was durch Fig. 21 deutlich gemacht wird.

Wir haben aber auch alle erforderlichen Messungen, um die Ergebnisse dieser Versuchsserien noch in einer anderen Art aufzutragen. Wir kennen nach der Tabelle 1 auf S. 334 die absoluten Energiewerte E' , welche in den verschiedenen Spektralgebieten die lichtempfindliche Schicht treffen und nach Tabelle 2 das Verhältnis der Intensitäts-

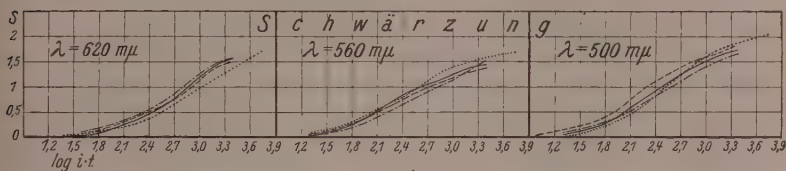


Fig. 21. Dieselbe Darstellung wie Fig. 20 für die Schwärzung. Die Intensität hat bei gleichem $i \cdot t$ keinen merklichen Einfluss auf die Schwärzung.

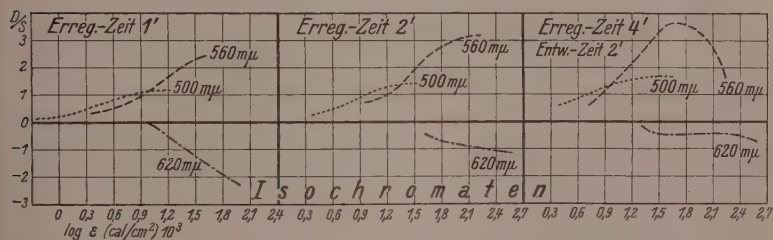


Fig. 22. „Isochromaten“, welche die relative Lichtempfindlichkeit für die drei Versuchsfarben 500, 560, 620 $m\mu$ bei verschiedenen Erregungsfarben angeben. Näheres im Text. Einfluss verschiedener Erregungszeiten bei gleicher Entwicklungsdauer.

stufen. Wir können also jetzt für dieselbe Expositionszeit und dieselbe Entwicklungszeit die drei „Isochromaten“ für den relativen Dichroismus in Abhängigkeit von der auffallenden Energie konstruieren. Beispiele für die Entwicklungszeit von 120 Sekunden und Expositionen von 1, 2 und 4 Minuten sind in dem Diagramm (Fig. 22) wiedergegeben.

Aus diesen Kurven, welche nichts anderes sind, als normale charakteristische Kurven für D/S , geht die spezifische Wirkung der verschiedenen Spektralgebiete wohl am eindrucksvollsten hervor, da alle Werte vergleichbar sind. Sie sind ein Mass der relativen Lichtempfindlichkeit des untersuchten Systems für die drei Spektralgebiete bei

verschiedenen Werten von E , da Expositionszeit und Entwicklung dieselben sind. Wir sehen aus den Kurventeilen, in denen noch keine störenden Umkehrungen vorkommen, dass die relative Lichtempfindlichkeit sich mit zunehmender Energie zugunsten der länger-welligen Spektralgebiete verschiebt. Aus der Verschiebung des Schnittpunktes der 500- und 560-Kurven mit zunehmender Expositionsdauer folgt aber noch nicht mit Sicherheit, wie die zunehmende Erregungszeit die Empfindlichkeit der länger-welligen Spektralgebiete begünstigt.

Die S. 342 erwähnte „Farbentüchtigkeit“ der photographischen Schicht ist also nicht konstant, sondern sie verschiebt sich mit abnehmender Lichtintensität nach dem kurzwelligen Teil des Spektrums. Es ist vielleicht kein Zufall, dass wir in diesen „Täuschungen“ des „Farbensinns“ der Platte ein vollkommenes Analogon zu dem bekannten PURKINJE-Phänomen für das Auge vor uns haben, da mehrfach in den früheren Mitteilungen¹⁾ auf die nahen Beziehungen der verschiedenen lichtempfindlichen Systeme hingewiesen wurde, an denen sich die photodichroitischen Effekte beobachten lassen¹⁾.

Die Abhängigkeit des induzierten Photodichroismus von der Intensität ist bei späteren Versuchen auch in anderen Spektralgebieten zu untersuchen. Weiter stehen noch Absorptionsmessungen an der untersuchten Platte bevor, aus denen die Abhängigkeit der Effekte von der absoluten absorbierten Energie zu berechnen ist. Qualitativ lässt sich aber schon jetzt aus der Abnahme der Absorption nach Rot hin schliessen, dass die Rot- und Grün-Kurven parallel nach links zu verschieben sein werden.

V. Versuche in gemischten Lichtern.

Zum Vergleich mit den im vorstehenden wiedergegebenen Resultaten in reinen Lichtern, die mit den CHRISTIANSEN-Filtern erhalten waren, wurden noch einige Versuche mit gewöhnlichen Farbfiltern angestellt, die viel mehr Energie durchliessen, wie aus der Tabelle 4 hervorgeht. Die Ergebnisse sind in den folgenden Diagrammen (Fig. 23 bis 26) wiedergegeben.

Wegen der im vorigen Abschnitt festgestellten Abhängigkeit der Kurvenform von der absoluten auffallenden Lichtintensität sind diese Kurventypen der Fig. 23 bis 26 nicht mit den früheren zu vergleichen.

¹⁾ Vgl. F. WEIGERT, Naturw. 18, 533. 1930; F. WEIGERT und M. NAKASHIMA, VI. Mitt. I. c.

Filterfarbe . . .	Weiss	Gelb	Grün	Blau
Filter	—	K_2CrO_4	K_2CrO_4 und $CuSO_4$	$CuSO_4$
Schichtdicke .	—	2 cm	2 cm	5 cm
$E \cdot 10^5$ 1)	16200	11000	105	415 cal/sec · cm ²

So war die Energie des gelben Lichtes (Chromatfilter) fast 100mal grösser als etwa ein reines Gelb von 590 m μ . Ganz im Sinne des vorigen Abschnittes sind die Ordinaten stark negativiert (Fig. 23), so dass

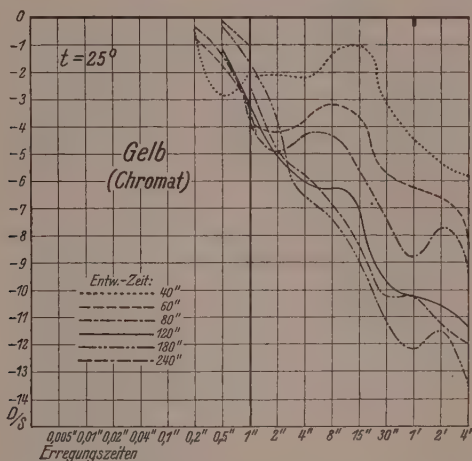


Fig. 23. Rel. Dichroismus für Erregung mit hellgelbem Licht (Chromatsilber) in einem grossen Belichtungsintervall von $\frac{1}{200}$ Sek. bis 4 Min. Die linke und rechte Seite des Diagramms sind aus verschiedenen Versuchsserien berechnet, die in befriedigender Weise zusammenfallen. Der negative Dichroismus ist sehr stark. Der Streifen für 80'' Entwicklungszeit ist in Fig. 5 auf S. 335 abgebildet.

überhaupt keine positiven Effekte mehr vorkommen. Doch sind vielleicht auch die grossen Anteile roten Lichtes in diesem Gelb die Ursache für den ausgesprochen „roten“ Kurventyp.

Auch bei Erregung mit vollkommen rotfreiem Licht hinter einem 5 cm dicken Kupfersulfatfilter (Fig. 24) ist wegen der hohen Energie dieses blauen Lichtes bei längeren Erregungszeiten deutliche Negativierung zu erkennen. Schwaches langwelliges Ultraviolett, das aus

1) Für die Energiemessungen wurden die weissen, gelben und blauen Lichter durch den Graukeil in bekannter Weise abgeschwächt.

der Bogenlampenstrahlung mit einem Nickeloxydglass und Kupfersulfat ausgefiltert wurde gibt gleichfalls bei langer Erregung geringe negative Effekte (Fig. 25). Selbst weisses Licht wird von der Platte als „rot“ empfunden (Fig. 26, links) Dagegen wirkt ein Grün, das durch Kombination des Kupfersulfat- und Kaliumchromatfilters erzeugt wurde, und das für das Auge etwa einem Licht von 560 m μ entspricht, sehr ähnlich dem Spektralgrün, wie durch Vergleich der Kurvenscharen Fig. 26, rechts und Fig. 10 (auf S. 337) hervorgeht. In

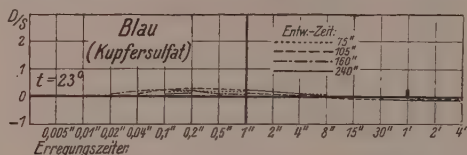


Fig. 24. Rel. Dichroismus bei Erregung mit hellblauem Licht.

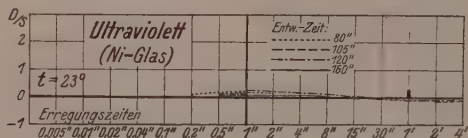


Fig. 25. Rel. Dichroismus bei Erregung mit ultravioletter Strahlung.

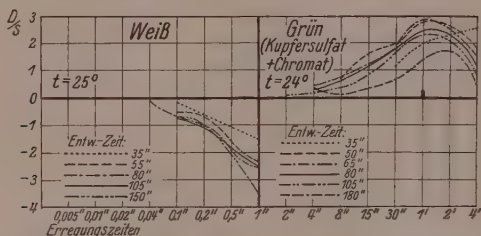


Fig. 26. Rel. Dichroismus bei Erregung mit weissem (links) und grünem Licht (rechts).

diesem Fall war auch die Energie der beiden grünen Lichter [105 und 70]¹⁾ von der gleichen Grössenordnung.

Auch diese Versuche sollen unter Berücksichtigung der energetischen Verhältnisse, und besonders durch Mischungen reiner Farben erweitert werden. Erst dann können wir sehen, ob die photographische Platte zwei Farben, die dem Auge gleich erscheinen, die also im Sinne WILHELM OSTWALDS „metamer“ sind, auch metamer sieht, wie es für die Sehpurpurgelatine der Fall war²⁾.

¹⁾ Tabelle 1 und 4.

²⁾ VI. Mitteilung: S. 46.

Die Frage, ob die Veränderung der Kurvenformen mit der Entwicklungsdauer etwa durch das Hineindiffundieren des Entwicklers in die Schicht zu erklären ist, konnte dadurch entschieden werden, dass in zwei analogen Serien das eine Mal die Belichtung von der Schichtseite, das andere Mal von der Glasseite der Platte aus erfolgte. Hierzu durften die Streifen nicht mit dem Lichthofschutz versehen sein. Man erkennt aus den Diagrammen (Fig. 27 und 28) für die Wellenlängen 560 und 640 $m\mu$ keinen charakteristischen Unterschied

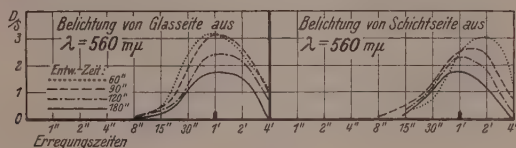


Fig. 27.

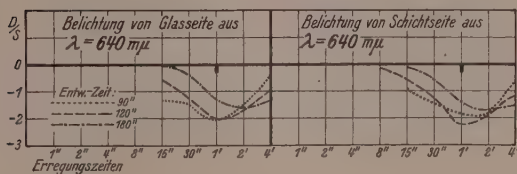


Fig. 28.

Fig. 27 und 28. Rel. Dichroismus bei Erregung von je zwei gleichartig entwickelten Streifenreihen von der Schicht- und Glasseite mit Licht von 560 und 640 $m\mu$. Es zeigt sich kein merklicher Unterschied.

der Vergleichsserien, so dass die Frage im negativen Sinne entschieden ist. Wegen der Störung durch den starken Lichthof sind die Kurven etwas flacher als die entsprechenden in Fig. 11 und 12.

Die Frage der Natur der entwickelten anisotropen Niederschläge konnte in gewisser Weise durch Wechsel des färbenden Metalls beantwortet werden. Wir erregten deshalb einige Streifenreihen (mit Lichthofschutz) mit den CHRISTIANSEN-Filtern in den Spektralgebieten 560 und 600 $m\mu$, entwickelten aber mit dem S. 330 erwähnten Quecksilberentwickler von LUMIÈRE und SEYEWETZ nach folgendem Rezept¹⁾.

¹⁾ EDERS Rezepte. 12./13. Aufl. S. 760.

A. 2.25 g $HgBr_2$; 45 g Na_2SO_3 (sicc.); 250 cm³ Wasser.

B. 1 g Metol; 1 g Na_2SO_3 (sicc.); 50 cm³ Wasser.

Normalentwickler: 5 Teile A + 1 Teil B, unmittelbar vor dem Entwickeln gemischt.

Die Kurvenscharen der Fig. 29 zeigen einen etwas längerwelligen Typ an als die entsprechenden der Fig. 11, wofür wir zunächst noch keinen Grund angeben können. Dagegen ist hier das Auftreten von induziertem Photodichroismus von prinzipieller Bedeutung. Da das

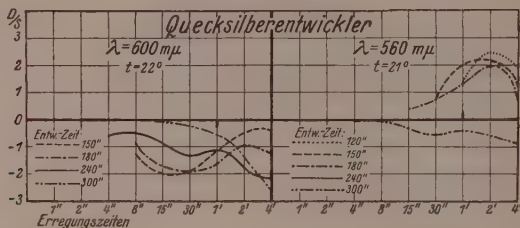


Fig. 29. Rel. Dichroismus nach Entwicklung mit Metol-Quecksilber-Entwickler.

metallische Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur nicht kristallisiert ist, kann die Anisotropie und der Dichroismus sicher nicht durch längliche, parallel gerichtete Kriställchen hervorgerufen sein, wie dies von einigen Autoren vermutet wurde^{1) 2)}.

VII. Allgemeine Diskussion.

Wir wollen uns hier auf eine rein phänomenologische Behandlung der Ergebnisse beschränken und die allgemeinen Grundlagen in einer folgenden Mitteilung behandeln.

Das wesentlichste Resultat ist die mehrfach betonte „Farbentüchtigkeit“ unserer nicht sensibilisierten Systeme, die natürlich etwas ganz anderes ist, als die bekannte Eigenschaft sensibilisierter „panchromatischer“ Emulsionen, die verschiedenen Farben in den richtigen Helligkeitsstufen, wie sie unserem Auge erscheinen, wiederzugeben. Hierzu betrachten wir die Diagramme für die Wellenlängen 680, 600, 560, 520 und 480 mμ noch einmal (Fig. 30). Die verschiedenen Kurventypen sind durch Veränderung der Entwicklung nicht

¹⁾ Vgl. die Diskussionen, IV. Mitteilung, S. 255. ²⁾ Anmerkung bei der Korrektur (vgl. S. 344): Auch der Hg -Entwickler entwickelt gleichzeitig physikalisch und chemisch. Das obige Resultat folgte daher mit Sicherheit erst aus der Tatsache, dass das Quecksilber anisotrop war, als nach dem Fixieren entwickelt wurde.

in einander überzuführen. Wir haben für jedes Spektralgebiet spezifische Typen, und alle Spektralgebiete sind gleichberechtigt. Es liegen also durchaus analoge Verhältnisse vor, wie wir sie bei den Farbanpassungen der Photochloride, der Farbstoffe und der Sehpurpurgelatine in den Mitteilungen IV bis VI kennen gelernt haben.

Dagegen sind wir bei der hier gewählten Darstellung imstande, die verschiedenen Kurven in einfacher Weise zu beschreiben¹⁾, wie aus Fig. 30 und mit allen Einzelheiten aus Fig. 11 bis 13 folgt. Wir finden z. B. in den ersten negativen Ordinaten für 600 m μ Ähnlichkeit mit den tiefen negativen Ausbuchtungen der roten Farben,

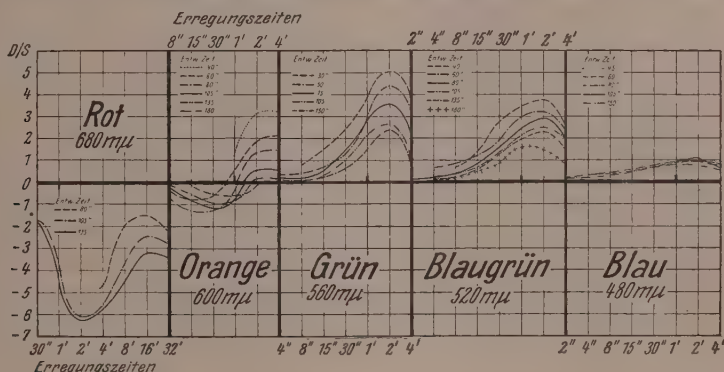


Fig. 30. Abgekürztes „Farbenspektrum“. Rel. Dichroismus für fünf verschiedene Spektralfarben. Teildiagramm aus den Fig. 11 bis 13 auf S. 339.

und in den steil zum positiven Maximum aufsteigenden Ästen Anklänge an die Maxima der grünen Farben. Wir können uns also die Kurven zwischen den äussersten roten und grünen Spektralgebieten durch Superposition verschiedener Anteile einer roten Kurve bei etwa 680 m μ und einer grünen bei etwa 560 m μ zusammengesetzt denken. Wenn wir von 560 m μ weiter zu kurzwelligen Farben übergehen, beobachten wir ein allmähliches Abflachen, das wir durch Superposition immer geringerer Anteile der 560 m μ -Kurven mit den ganz flachen Kurven im Blau entstanden denken können. Dagegen sind die Kurventypen zwischen Grün und Blau in ihren Formen ganz unvergleichbar mit den Rot-Kurven, und durch Superposition einer im blauen Spektralgebiet

¹⁾ Vgl. F. WEIGERT, Naturw. 18, 533. 1930. Auf die Verwandtschaft der Farbentüchtigkeit der photographischen Platte und des Auges wurde schon auf S. 342 und 348 hingewiesen.

liegenden Kurve mit einer Rot-Kurve ist es niemals möglich, eine Kurvenform zu bilden, die im grünen Spektralgebiet liegt.

Diese Feststellungen sind ein Ausdruck für die überraschend Tatsache, dass man graphisch oder rechnerisch die für die verschiedenen Spektralfarben gemessenen Kurventypen mit drei Haupttypen im Rot, Grün und Blau, darstellen kann. Es existiert also eine allgemeine Funktion $y = f(x_r, x_{gr}, x_{bl}, i, t)$ in der x_r, x_{gr}, x_{bl} der Anteil der Rot-, Grün- und Blau-Kurven, i die Lichtintensität und t die Expositionszeit bedeuten. Wir kommen daher für die Farberfüchtigkeit der photographischen Platte zu einer Beschreibung mit drei Komponenten, deren Ähnlichkeit mit den bekannten Farbmischungsregeln für ein normales trichromatisches Auge sehr auffallend ist¹⁾. Die eingehendere Diskussion von diesem Standpunkt ist an anderer Stelle beabsichtigt. Die genaue Festlegung der drei Hauptfarben für die photographische Platte kann natürlich erst in weiteren Versuchen erfolgen, wenn wir über die energetischen Verhältnisse und die Wirkung von Farbmischungen entsprechend den Abschnitten IV und V mehr wissen. Denn dass sich die Farberfüchtigkeit mit der Energie der Erregungsstrahlung ändert, ist nach den Versuchen des Kap. IV unzweifelhaft.

Weiter geht aber aus den sämtlichen Versuchen mit Sicherheit hervor, dass unsere Messungen des Dichroismus nicht den wirklichen Dichroismus der Systeme angeben, sondern nur die Differenz eines positivierenden und negativierenden Einflusses. Da wir die Einzelkomponenten vorläufig noch nicht messen können, können wir zunächst nur sagen, dass mit zunehmender Intensität und Einwirkungsdauer der Erregung und mit zunehmender Entwicklungsdauer der negativierende Anteil stärker anwächst als der positivierende. Ausserdem geht auch aus den Kurventypen für rote Farben einerseits und blaue bis grüne Farben andererseits hervor, dass die Negativierung für die langwelligen und die Positivierung für die kurzwelligen Farben charakteristisch ist. Es ist dies ein Resultat, welches schon aus den früheren, mehr provisorischen Versuchen folgte, und das dort schon mit den zahlreichen antagonistischen Wirkungen der lang- und kurzwelligen Farben bei den photodichroitischen Effekten verglichen wurde²⁾.

Um schliesslich die Beziehungen der neuen Versuche zur Theorie des latenten photographischen Bildes kurz zu besprechen, so sagen sie

1) Siehe Anmerkung 1 S. 348.

2) III. Mitteilung: S. 104.

mit Sicherheit, dass die Natur des latenten Bildes für jedes Spektralgebiet eine besondere ist. Denn wenn wir uns auch beim sichtbaren induzierten Photodichroismus nur mit einem entwickelten Bild beschäftigen, so müssen selbstverständlich alle hier beschriebenen Eigenschaften im unsichtbaren latenten Bild selbst präformiert sein. Wegen der Beobachtungsmethode sind die Versuche zunächst noch auf relativ unempfindliche, möglichst klare Emulsionen beschränkt, weil in den hochempfindlichen, vollkommen trüben Emulsionen das erregende polarisierte Licht in der Schicht depolarisiert wird.

Sowohl der induzierte Photodichroismus selbst als auch die hier beschriebene weitgehende Farbentüchtigkeit der photographischen Schicht ist durch keine der gebräuchlichen Hypthesen für das latente photographische Bild zu erklären. Dagegen ist dies durch eine „Mizellartheorie“ möglich, die an anderer Stelle¹⁾ kurz beschrieben wurde, und die in einer folgenden Mitteilung an Hand des hier wiedergegebenen Materials eingehend diskutiert werden soll. Zur Übertragung der neuen Vorstellungen auch auf die hochempfindlichen Systeme ist die neue Farbentüchtigkeit des latenten Bildes von Wichtigkeit, da sie prinzipiell auch in trüben Systemen und im natürlichen Licht auftreten muss, für deren Untersuchung ähnliche hochempfindliche Methoden geschaffen werden müssen, wie wir sie zur Untersuchung des Photodichroismus besitzen¹⁾.

Wir wurden bei den Versuchen durch die Überlassung von Filterküvetten und Glasproben für die CHRISTIANSEN-Filter in dankenswerter Weise von den Jenaer Glaswerken Schott und Gen. unterstützt und durch Compurverschlüsse von der Zeiss-Ikon A.G.-Dresden. Das für die Energiemessungen verwendete Galvanometer wurde aus Mitteln beschafft, die wir dem Japan-Ausschuss der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verdanken.

Besonderen Dank schulden wir Herrn Dr. F. STIEBEL und Fräulein F. PRUCKNER für freundliche Unterstützung bei den Messungen.

¹⁾ FRITZ WEIGERT, Z. wiss. Phot. 29 (SCHAUM-Band), 193. 1930.

Leipzig, Photochem. Abt. des Physikal.-Chem. Instituts der Universität.

Ein auf der Kristallstruktur basierendes Silicatsystem.

Von

St. v. Náray-Szabó.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 6. 30.)

Wegen der Unzulänglichkeit der bisherigen, rein praktischen oder formalen Systeme wird ein neues Silicatsystem aufgestellt, welches auf der Kristallstruktur beruht. Die Grundlage der Aufteilung bilden die verschiedenen Silicium-Sauerstoffanordnungen usw. 1. (SiO_4)-Gruppen-Orthosilicate; 2. selbständige Gruppen mit mehreren Si , z. B. (Si_2O_7); 3. SiO -Ketten; 4. SiO -Flächen, 5. SiO -Netzgitter. Die Eigenschaften der Silicate werden mit ihren Kristallstrukturen erklärt.

In Anbetracht der grossen Bedeutung der Silicate, die wenigstens ein Zehntel der Erdkruste bilden und die Grundlage verschiedene grosser Industrien darstellen, wird es klar, dass sie ein weites Feld für physiko-chemische, chemische und mineralogische Untersuchungen darbieten. Beim Studium der ausgedehnten Literatur über Silicate und Untersuchungen finden wir jedoch zwar eine erstaunliche Menge von experimentellen Beobachtungen, aber zugleich ganz verschiedenartige theoretische Erklärungen und Systematisierungen der experimentellen Befunde.

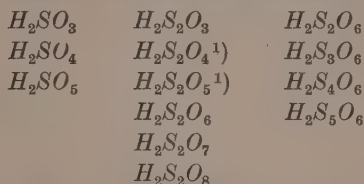
Fast jede physiko-chemische Untersuchung wird an Gasen und verdünnten Lösungen ausgeführt. Die wohlbekannten Schwierigkeiten der Silicatiforschung bestehen hauptsächlich in der Unmöglichkeit, einen reversiblen Übergang zwischen dem festen und dem gasförmigen oder gelösten Zustand vorzunehmen. Die chemische Reaktionsfähigkeit der Silicate — mit der bemerkenswerten Ausnahme der Zeolithe — ist im allgemeinen sehr gering. Energiereiche Agentien wie Fluorwasserstoffsäure oder geschmolzene Alkalien zerstören ihre ursprüngliche Struktur vollständig. Es gibt sogar nur einige wenige Silicate, die in den kristallinen Zustand zurückgeführt werden können, wenn sie einmal geschmolzen sind; sie verhalten sich in einer aussergewöhnlichen und komplizierten Weise (zum Teil wegen ihrer extremen Viscosität), indem die komplexen Silicate dazu neigen, in einfachere Verbindungen zu zerfallen.

Eine Vorstellung von der chemischen Struktur der in Rede stehenden Verbindungen zu geben, erschien nichtsdestoweniger als unerlässlich, und die Forscher haben demgemäss versucht, Konstitu-

tionsformeln aufzustellen und Silicatsysteme auf ihre Theorien zu gründen.

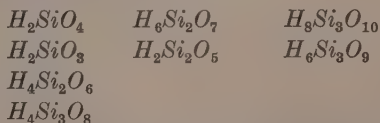
So wurden die Silicate nach einer früheren Anschauung als Doppeloxyde von Silicium und Metallen beschrieben, eine Ansicht, die jetzt noch in mineralogischen Formeln wie $Al_2O_3.SiO_2$ oder $CaO.MgO.2SiO_2$ usw. zum Ausdruck kommt. Diese Methode vermeidet jede Hypothese und ist lediglich eine Darstellung der analytischen Daten; sie gibt jedoch keine Auskunft über das physikalisch-chemische Verhalten der verschiedenen Silicate.

Später wurden die Silicate als Salze der hypothetischen „Siliciumsäuren“ betrachtet, d. h. als Salze aus Hydroxylverbindungen von Silicium, deren Wasserstoffatome teilweise oder ganz gegen Metalle ausgetauscht werden können. Zum Zweck des Vergleichs wollen wir ein beliebiges anderes Element, z. B. Schwefel, betrachten, das eine Reihe von verschiedenen Säuren mit gut messbarer Acidität bildet:



Diese Säuren können fast sämtlich im freien Zustand oder wenigstens in Lösung dargestellt werden; sie zeigen sehr charakteristische und verschiedene Eigenschaften.

Derartige Serien verschiedener Kieselsäuren wurden nun als Grundlage der verschiedenen Silicate angenommen. F. W. CLARKE²⁾ gab die folgende Zusammenstellung:



TSCHERMAK³⁾ glaubte sogar den experimentellen Beweis für die Existenz einer ganzen Serie von freien Kieselsäuren (abweichend von den CLARKESchen Säuren) geführt zu haben. Seine Argumente wurden aber bald von VAN BEMMELEN⁴⁾ u. a. widerlegt, die zeigten, dass die

¹⁾ Von diesen Säuren sind nur Salze bekannt. ²⁾ F. W. CLARKE, Geol. Surv. Wash. Bl. 588. 1914. ³⁾ G. TSCHERMAK, Z. physikal. Ch. 45, 349. 1903. 53, 349. 1905 usw. ⁴⁾ VAN BEMMELEN, Z. anorg. Ch. 23, 321. 1900 usw.

kolloidalen Silicatlösungen, die TSCHERMAK durch Auflösung natürlicher Silicate in Salzsäure erhalten hatte, sich in keiner Hinsicht wie wahre Säuren verhalten¹⁾. Gegenwärtig drückt man die Acidität einer Säure durch ihre Wasserstoffionenkonzentration (mit p_H bezeichnet) aus. Das p_H der kolloidalen Kieselsäurelösungen unterscheidet sich nur wenig von dem des Lösungsmittels. Lösungen von Alkalisilicaten werden in weitem Umfange in Alkali und kolloidale Kieselsäure hydrolysiert, ein weiterer Beweis für die schwache Acidität. Darüber hinaus wurde von J. THOMSEN²⁾ gezeigt, dass die Kieselsäure, im Gegensatz zu allen wirklichen Säuren, keine konstante Basicität besitzt, d. h. wenn sie mit einem Alkali gesättigt wird, so nimmt die entwickelte Wärme keinen konstanten Wert an, nachdem eine gewisse kleine Zahl von Äquivalentgewichten des Alkalis zugegeben worden ist; vielmehr zeigt sie eine kontinuierliche Zunahme beim Hinzufügen neuer Mengen Alkali. Die Silicate können dementsprechend nicht als Salze von Kieselsäuren angesehen werden, in dem Sinne etwa, wie z. B. die Sulfate Salze der Schwefelsäure sind.

Es ist nicht überraschend, dass ein Standardwerk wie das ABEGG'sche Handbuch³⁾ sagt: „Die Silicatchemie ist derzeit, abgesehen von wenigen Ausnahmen, eine terra incognita“ (1912). Neuere Theorien, wie die Anwendung der WERNERSchen Koordination usw., erwiesen sich ebenfalls als unzureichend.

Da der charakteristische Zustand der Silicate der feste kristalline Zustand ist, so wird eine Untersuchungsmethode erforderlich, bei deren Anwendung keine Änderung der ursprünglichen Struktur, wie sie im Kristall vorliegt, eintritt. Eine solche Methode ist die Röntgenstrahlenuntersuchung des Kristallgitters. Viele Silicate werden in der Natur als gut entwickelte Einkristalle gefunden, wie sie für die Untersuchung dieser ziemlich komplizierten Strukturen notwendig sind. Mittels einer neuen Technik, die die absolute Messung der Intensität der reflektierten Röntgenstrahlen erlaubt, ist es W. L. BRAGG und seinen Mitarbeitern gelungen, die Struktur einer Reihe von Silicattypen zu

¹⁾ Kürzlich ist es WILLSTÄTTER und seinen Mitarbeitern gelungen, „Kieselsäuren“ von niedrigem Molekulargewicht darzustellen. Die Acidität dieser Säuren ist jedoch ausserordentlich klein und das Molekulargewicht nimmt kontinuierlich zu (R. WILLSTÄTTER, H. KRAUT und K. LOBINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2432. 1925. 61, 2280. 1928. 62, 2027. 1929). ²⁾ J. THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen. Stuttgart 1906. ³⁾ R. ABEGG, Handb. d. anorg. Chemie, Bd. 3. 2. Teil. 1909.

bestimmen. Eine ins einzelne gehende Übersicht über die bekannten Silicatstrukturen hat W. L. BRAGG¹⁾ gegeben.

Der Zweck vorliegender Arbeit ist, die chemische und physikalisch-chemische Bedeutung dieser Strukturen zu diskutieren und ein System von Silicaten zu entwickeln, das auf ihrer Kristallstruktur basiert.

1. Charakteristische Eigenschaften der Silicatgitter.

Die letzten chemischen Einheiten, aus denen die Silicatgitter aufgebaut sind, können passend als positiv oder negativ geladene Ionen beschrieben werden, und zwar näherungsweise als Kugeln von einem bestimmten scheinbaren Durchmesser. Infolge ihrer beträchtlichen Grösse²⁾ ($r=1.3 \text{ \AA}$) und ihrer Häufigkeit spielen die Sauerstoffionen eine hervorragende Rolle. Ein grosser Teil der Silikatkristalle ist tatsächlich vorwiegend aus Sauerstoff aufgebaut; das von einem Sauerstoffion eingenommene Volumen hat in diesen Strukturen eine fundamentale Bedeutung. Es können vier einander berührende Sauerstoffionen um die kleinen Ionen Si^{4+} , B^{3+} , Be^{2+} angeordnet werden, während Al^{3+} von sechs Sauerstoffionen in dichter Packung umgeben sein kann, und ähnlich ist es bei den Ionen Ti^{4+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} und Fe^{3+} , wenn die Anordnung entsprechend erweitert wird. Die Sauerstoffpolyeder, die diese positiven Ionen umgeben, nähern sich einem regulären Tetraeder bzw. Oktaeder an. Falls diese Polyeder so dicht wie geometrisch überhaupt möglich gepackt werden, so erhalten wir die dichtest gepackte Sauerstoffanordnung, in der das von einem Sauerstoffion beanspruchte Volumen nahezu 14 \AA^3 beträgt (z. B. Korund, Topaz). Strukturen dieses dichtgepackten Typus, die durch die Anwesenheit der grösseren positiven Ionen erweitert werden, können ein beträchtlich grösseres Volumen pro Sauerstoffion haben. Na^+ , Ca^{2+} , K^+ und Ba^{2+} sind bereits zu gross, um die dichteste Packung zu ermöglichen. Einige Ionen, wie z. B. Aluminium, können entweder von vier oder von sechs Sauerstoffionen umgeben werden; im ersten Falle ist das Sauerstofftetraeder beträchtlich verzerrt.

Wir können das von einem Sauerstoffion beanspruchte Volumen als Mass für die Dichte der Packung ansehen. Dieses Volumen ist in „offenen Strukturen“ erheblich grösser als 14 \AA^3 und nähert sich in Zeolithen und Feldspaten ungefähr dem doppelten Wert. In der

¹⁾ W. L. BRAGG, Z. Krist. 74, 237. 1930.

²⁾ OH^- und F^- haben fast denselben Durchmesser wie O^{2-} .

Tabelle 1. Volumen pro Sauerstoffatom und Brechungsindex.

Mineral	Formel	Volumen pro Sauerstoffatom	Refr. Index (<i>N_a</i>)
Bromellit	<i>BeO</i>	13.6	1.71
Korund	<i>Al₂O₃</i>	14.0	1.77
Chrysoberyll	<i>BeAl₂O₄</i>	14.1	1.73
Spinell	<i>MgAl₂O₄</i>	16.3	1.72
Olivin	<i>Mg₂SiO₄</i>	18.3	1.65
Norbergit	<i>Mg₂SiO₄ . Mg(OH, F)₂</i>	17.4	—
Chondrodit	<i>2 Mg₂SiO₄ . Mg(OH, F)₂</i>	18.1	1.62
Humit	<i>3 Mg₂SiO₄ . Mg(OH, F)₂</i>	18.1	1.60
Klinohumit	<i>4 Mg₂SiO₄ . Mg(OH, F)₂</i>	18.2	—
Monticellit	<i>CaMgSiO₄</i>	21.2	1.66
Phenacit	<i>Be₃SiO₄</i>	15.4	1.66
Willemitt	<i>Zn₂SiO₄</i>	21.8	1.72
Cyanit	<i>Al₂SiO₅</i>	15.0	1.72
Staurolit	<i>2 Al₂SiO₅ . Fe(OH)₂</i>	15.0	1
Sillimanit	<i>Al₂SiO₅</i>	16.3	1.66
Andalusit	<i>Al₂SiO₅</i>	17.1	1.64
Topaz	<i>(AlF)₂SiO₄</i>	14.2	1.62
Eulytit	<i>Be₄(SiO₄)₃</i>	22.4	—
Zirkon	<i>ZrSiO₄</i>	15.9	1.93
Granat	<i>Mg₃Al₂(SiO₄)₃</i>	15.4	1.7
Thortveitit	<i>Sc₂Si₂O₇</i>	18.5	—
Melilit	<i>Ca₂(Mg, Al)(Si, Al)₂O₇</i>	21.4	1.63
Meionit	<i>Ca₄(Al₂Si₂O₈)₃(OH, Cl)₂</i>	21.9	1.58
Epidot	<i>Ca₂(Al, Fe)₃(SiO₄)₃(OH)</i>	17.6	1.76
Zoisit	<i>Ca₂Al₃(SiO₄)₃(OH)</i>	17.4	1.70
Beryll	<i>Be₃Al₂(Si₆O₁₈)</i>	18.8	1.58
Cordierit	<i>Al₃Mg₃(Si₅AlO₁₈)</i>	21.7	1.53
Wollastonit	<i>CaSiO₃</i>	22.1	1.63
Diopsid	<i>CaMg(SiO₃)₂</i>	18.1	1.68
Tremolit	<i>Ca₂Mg₅(Si₄O₁₁)(OH)₂</i>	18.4	1.62
Diophtas	<i>H₂CuSiO₄</i>	20.1	1.69
Hemimorphit	<i>H₂Zn₂SiO₅</i>	23.2	1.61
Muscovit	<i>K(Al₂, Mg₃)(AlSi₃O₁₀)(OH)₂</i>	19.2	1.58
Euclas	<i>BeAlSiO₄(OH)</i>	15.4	1.66
Nephelit	<i>NaAlSiO₄</i>	23.0	1.54
Eudidymit	<i>NaHBeSi₃O₈</i>	19.8	1.54
Epididymit	<i>NaHBeSi₃O₈</i>	19.8	1.54
Orthoklas	<i>KAlSi₃O₈</i>	23.0	1.52
Albit	<i>NaAlSi₃O₈</i>	21.6	1.53
Anorthit	<i>CaAl₂Si₂O₈</i>	21.0	1.53
Apophyllit	<i>Ca₄(Si₄O₁₀)KF . 8 H₂O</i>	26.7	1.53
Analcit	<i>NaAlSi₂O₆ . H₂O</i>	26.8	1.49
Natrolit	<i>Na₂Al₂Si₃O₁₀ . 2 H₂O</i>	28.0	1.48

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Mineral	Formel	Volumen pro Sauerstoffatom	Refr. Index (<i>Na</i>)
Quarz	SiO_2	18.7	1.55
Titanit	$CaTiSiO_5$	18.4	2.01
Benitoit	$BaTi(Si_3O_9)$	21.0	—
Datolit	$CaB(OH)SiO_4$	17.7	1.65
Danburit	$CaB_2O(Si_2O_7)$	—	1.63
Turmalin	$(Na, Ca)(Al, Fe, Li)_3B_3Si_6O_{31}H_x$	16.5	1.63
Sodalit	$Na_6Al_6(SiO_4)_6$	—	1.48
Nosean	$Na_6Al_6(SiO_4)_6 \cdot 2 Na_2SO_4$	23.1	—
Ultramarin	$Na_6Al_6(SiO_4)_6 \cdot 2 Na_2SO_4$	23.1	—
Helvit	$3 MnBe(SiO_4)MnS$	23.8	1.74

Bei der Berechnung des Volumens pro Sauerstoffatom sind die Fluorionen wie Sauerstoffionen gewertet worden. Ihr Brechungsvermögen ist bedeutend kleiner als dasjenige der Sauerstoffionen. Andererseits ist das Brechungsvermögen von *Ti*, *Fe*, *Mn*, *Cu*, *Zn*, *Bi*, *Zr* und *S* sehr gross.

Tabelle 1 ist dieses Volumen für Silicate und einige andere Ionenverbindungen angegeben, zusammen mit ihrem Brechungsindex, der aus den Atomrefractionen errechnet werden kann. Hier hat der Sauerstoff ebenfalls einen entscheidenden Einfluss, und zwar infolge seiner hohen Atomrefraktion [W. L. BRAGG und J. WEST¹⁾].

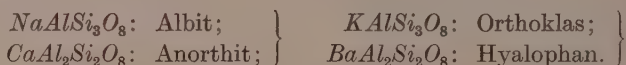
Es ist keine Silicatstruktur bekannt, in der die Umrisse von getrennten chemischen Molekülen feststellbar sind. Es ist notwendig, diese Tatsache zu betonen, obwohl sie nach dem Studium dieser Strukturen als selbstverständlich erscheint, aber dennoch selbst in Publikationen ganz neuen Datums nicht genügend erkannt worden ist. Abgesehen von den Strukturbestimmungen wird die Anwesenheit von Ionen in den Silicatgittern auch durch die Additivität ihrer Brechungsindices sowie ihrer spezifischen Wärme und vielleicht am schlagendsten durch ihre Elektrolyse im festen Zustand (siehe unten) bewiesen. Der genaue Wert der Bindungskräfte ist jedoch noch nicht ganz sicher gestellt.

Eine fundamentale Eigenschaft fast aller Silicate ist die häufige gegenseitige isomorphe Ersetzung von Ionen. Die gegenseitige Ersetzung von Ionen von annähernd gleicher Grösse und derselben Valenz ist bei Ionenkristallen eine bekannte Tatsache; man betrachte z. B. die Alaunreihe, in der Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} usw. sich gegenseitig

¹⁾ W. L. BRAGG und J. WEST, Pr. Roy. Soc. (A) 114, 450. 1927.

ersetzen können. Diese Art von Isomorphismus, die seit ihrer Entdeckung durch MITSCHERLICH vor einem Jahrhundert eingehend studiert worden ist, wird durch Reihen, wie Forsterit, Mg_2SiO_4 , Fayalit, Fe_2SiO_4 usw. illustriert. Wir kennen sehr wenige Silicate, die nicht mehr oder weniger isomorphe Mischkristalle sind.

Ausser der genannten Art von Isomorphismus zeigen die Silicate noch eine andere Art. Selbst Ionen von verschiedener Valenz, aber von nahezu gleicher Grösse, können einander ersetzen, falls zu gleicher Zeit ein anderer Austausch stattfindet, der das Valenzgleichgewicht wahrt. Diese Erscheinung wurde zuerst in der Feldspatreihe entdeckt, wo das Ca^{2+} das Na^+ ersetzen kann und der äquivalente Betrag von Si^{4+} durch Al^{3+} ersetzt wird (ähnliche Paare sind Ba^{2+} , Al^{3+} und K^+ , Si^{4+}):



Wie man sieht, können sich sogar Ionen von ziemlich verschiedenen Radien wie Al ($r=0.55 \text{ \AA}$) und Si ($r=0.30 \text{ \AA}$) gegenseitig ersetzen, wenn der Feldtypus (die Koordination) erhalten bleibt. Doch besteht ein erheblicher Unterschied zwischen einer SiO_4 -Gruppe und einer AlO_4 -Gruppe hinsichtlich der Grösse und Gestalt, und ihr gegenseitiger Austausch erfolgt nur in den offenen Gittern, wo die Koordinationszahlen der Atome einen grösseren Variationsbereich aufweisen. Eine solche doppelte Ersetzung wird nicht bei Granaten gefunden, wo die Packung sehr dicht ist (Volumen pro Sauerstoffion 15.4 \AA^3), während wir bei ihnen den gewöhnlichen isomorphen Austausch von Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} usw. beobachten. Andererseits haben diejenigen Silicate, bei denen die doppelte Ersetzung festgestellt ist, ein viel grösseres Volumen pro Sauerstoffion; es beträgt z. B. beim Tremolit (und anderen Amphibolen) 18.4 \AA^3 , beim Albit 21.6 \AA^3 usw.

Es ist daher nur natürlich, dass man in vielen Fällen ausserstande ist, die Formel eines Silicats lediglich mittels der chemischen Analyse aufzustellen. Diese Feststellung stimmt auch überein mit der Ansicht, dass Silicatmoleküle als solche nicht in Kristallen existieren. In verschiedenen Fällen haben Röntgenstrahlendaten zur wirklichen Formel der in Rede stehenden Silicate geführt. Nachdem die Einheitszelle und die Raumgruppe bestimmt sind, können wir mit Hilfe der analytischen Befunde näherungsweise die Zahl der Atome jeder Art in der Zelle berechnen. Es muss sich eine ganze Zahl

ergeben, die mit der Symmetrie der Raumgruppe übereinstimmt. Wenn die Zelle gross ist, so wird der Unterschied zwischen den nach den verschiedenen Formeln berechneten chemischen Zusammensetzungen zu gering; dann führen die Ergebnisse der Röntgenstrahlenuntersuchungen die Entscheidung herbei. Die Einzelheiten der Ableitung von Formeln sind gegeben worden in Veröffentlichungen von F. MACHATSCHKI¹⁾ über Turmalin, von B. E. WARREN²⁾ über Amphibole, vom Verfasser³⁾ über Staurolit usw. Die Formel eines Silicats kann jedoch nicht mehr angeben, als die mittlere Zusammensetzung seiner Einheitszellen (die trotz derselben Grösse und Symmetrie verschieden zusammengesetzt sein können); die Formel gibt dagegen nicht die Zusammensetzung des hypothetischen Silicatmoleküls an.

2. Das Silicatsystem.

Einen umfassenden Überblick über die bekannten Silicatstrukturen hat W. L. BRAGG⁴⁾ gegeben, in dessen Laboratorium die meisten der fundamentalen Arbeiten auf diesem Gebiet ausgeführt worden sind. Auf der Grundlage dieser Strukturen soll in dieser Arbeit ein System der gut kristallisierten Silicate in Vorschlag gebracht werden. Die amorphen und mikrokristallinen Silicate, zu denen viele natürliche und so gut wie alle künstlichen Silicate gehören und über deren Struktur uns fast nichts bekannt ist, werden von dem System nicht mit umfasst.

Der hervorstechendste Zug der Silicatgitter, der unverändert in jedem Silicat angetroffen wird, ist die reguläre tetraedrische Anordnung der einander berührenden Sauerstoffionen um das zentrale Si^{4+} -Ion. Diese SiO_4 -Tetraeder (siehe Fig. 1a) sind voneinander getrennt und unabhängig, sofern das Verhältnis $Si:O$ in der Einheitszelle wenigstens 1:4 oder mehr beträgt⁵⁾. Wie jedoch in vielen Fällen gefunden wurde, können sich diese SiO_4 -Tetraeder in der Weise vereinigen, dass sie ein oder mehrere Sauerstoffionen gemeinsam haben; dies ergibt eine Grundlage für die Systematisierung. Wenn ein Sauerstoffion zwei Tetraedern angehört, so wird die Gruppe $(SiO_3)-O-(SiO_3)$ gebildet, d. h. eine Disilicatgruppe (Si_2O_7) (siehe Fig. 1b). Die Zu-

¹⁾ F. MACHATSCHKI, Z. Krist. **70**, 211. 1929.

²⁾ B. E. WARREN, Z. Krist.

72, 493. 1930.

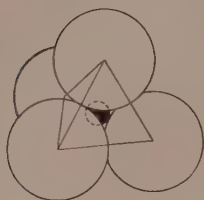
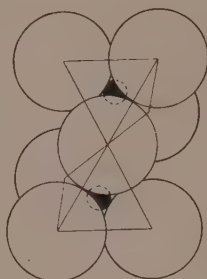
³⁾ ST. NÁRAY-SZABÓ, Z. Krist. **71**, 103. 1929.

⁴⁾ W. L. BRAGG,

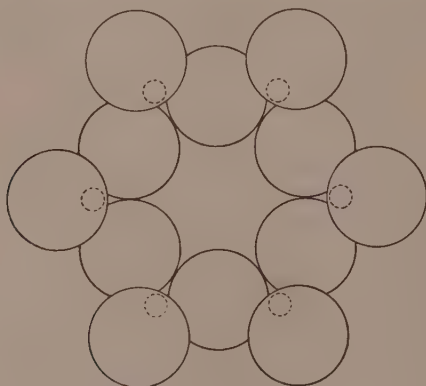
Z. Krist. **74**, 237. 1930.

⁵⁾ Bezüglich einer eingehenderen Behandlung dieser Frage siehe PAULING, J. Am. chem. Soc. **51**, 1018. 1929.

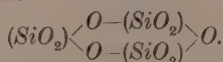
gehörigkeit eines Sauerstoffions zu mehr als zwei SiO_3 -Gruppen ist theoretisch möglich, aber die Erfahrung zeigt, dass die Verteilung immer in der Weise erfolgt, dass zwei Tetraeder nur ein Sauerstoffion gemeinsam besitzen können (Ecke) und nie zwei (Kante) oder drei

Fig. 1a. (SiO_4) -Tetraeder.Fig. 1b. (Si_2O_7) -Gruppe.

(Fläche). Der nächste Schritt in der Anordnung der Gruppen ist also: $(SiO_3)-O-(SiO_2)-O-(SiO_3)$ oder (Si_3O_{10}) ; diese Gruppe ist vielleicht in gewissen Bleisilicaten vorhanden, deren Struktur noch nicht

Fig. 2. (Si_6O_{18}) -Ring.

bekannt ist. Bei diesen Gruppen ist es nun auch möglich, dass die beiden Endtetraeder eine weitere Ecke bilden, indem sie einen geschlossenen Ring ergeben:



Stabiler als diese etwas gezwungene Anordnung ist der 6-Ring im Beryll (Fig. 2) und ein ähnlicher Ring im Cordierit.

Es war eine sehr interessante Entdeckung, als man fand, dass die Verkettung der Tetraederecken unendlich fortgesetzt werden kann, mit dem Resultat, dass sich offene Ketten bilden (Fig. 3a):

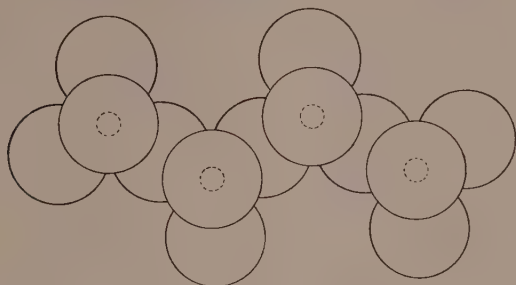
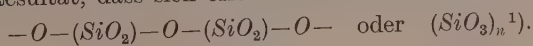


Fig. 3a. $(SiO_3)_\infty$ -Kette.

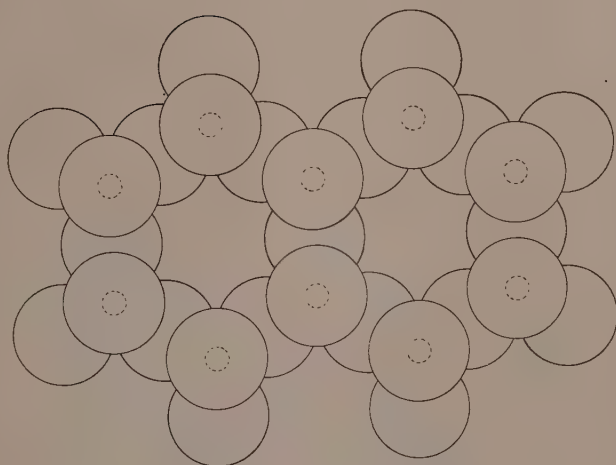


Fig. 3b. $(Si_4O_{11})_\infty$ -Kette.

Diese einfachen Ketten können auch verdoppelt werden, wie in der Amphibolreihe (Fig. 3b), wo drei Ecken jedes Tetraeders zugleich

1) Siehe WARREN und BRAGG, Z. Krist.

anderen Tetraedern angehören, entsprechend der Zusammensetzung (Si_4O_{11}). Wenn die Aneinanderfügung der Ketten in einer Ebene unendlich fortgesetzt wird, so erhält man eine Silicium-Sauerstoff-Fläche von der Zusammensetzung (Si_4O_{10}) wie im Apophyllit¹⁾, oder ($AlSi_3O_{10}$) wie im Glimmer²⁾ (Fig. 4). Schliesslich, wenn alle vier Ecken jedes Tetraeders zugleich anderen Tetraedern angehören, entsteht ein dreidimensionales $Si-O$ -Netzgitter, wie in den Polymorphen von $(SiO_2)_n$.

In den offeneren Strukturen kann ein Teil des Siliciums durch Aluminium ersetzt werden, wie es in Amphibolen und besonders in Glimmern, Feldspaten und Zeolithen der Fall ist; hier ist daher das

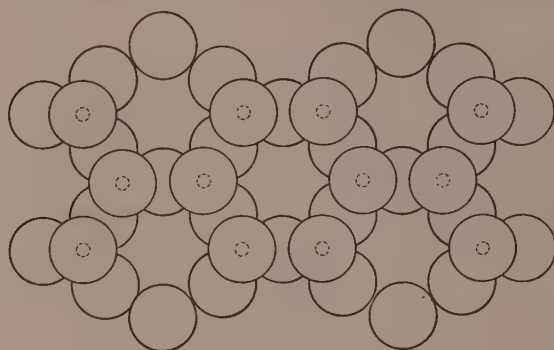


Fig. 4. $Si-O$ -Fläche $[(Si, Al)_4O_{10}]_{\infty}$.

Verhältnis $(Si + Al):O$ wirklich gegeben. Es mag bemerkt werden, dass den obigen Prinzipien entsprechend keine solche selbständigen Gruppen, wie (Si_3O_8) , (Si_2O_5) oder (Si_2O_6) existieren können, da ihre Bildung entweder die Zugehörigkeit zweier Kanten oder die Zugehörigkeit einer Fläche zu zwei Tetraedern voraussetzt. Die Metasilicate enthalten immer unendliche Ketten oder geschlossene Ringe. Deshalb können die Kieselsäuren mit den Formeln H_2SiO_3 , $H_4Si_2O_6$, $H_4Si_3O_8$, $H_2Si_2O_5$ nicht als vereinzelte Moleküle existieren.

Diesen Prinzipien entsprechend, lassen sich die Silicate in folgender Weise einteilen³⁾:

¹⁾ Unveröffentlichtes Resultat von W. H. TAYLOR und dem Verfasser. ²⁾ Siehe L. PAULING, Physic. Rev. Januar 1930 sowie W. L. BRAGG und J. WEST, Z. Krist. 74, 237 und 306. 1930. ³⁾ Vgl. W. L. BRAGG, loc. cit.

1. Orthosilicate, (SiO_4) -Gruppen	Verhältnis $Si:O = 1:4$ oder grösser
2. Selbständige $(Si-O)$ -Gruppen	„ $Si:O = 2:7$
Disilicate (Si_2O_7)	
[Trisilicate ¹⁾ (Si_3O_{10})	„ $Si:O = 3:10$
.....	
$(Si-O)$ -Ringe, $[SiO_3]_n$, Beryll usw., (Si_6O_{18})	„ $Si:O = 1:3$
3. $(Si-O)$ -Ketten	
a) einfache: $[SiO_3]_\infty$ oder $[(Al, Si)O_3]_\infty$	„ $Si:O = 1:3$
b) doppelte: $[Si_4O_{11}]_\infty$ oder $[(Al, Si)_4O_{11}]_\infty$	„ $Si:O = 4:11$
4. $(Si-O)$ -Ebenen: Glimmer usw., $[Si_4O_{10}]_\infty$ oder [$(Al, Si)_4O_{10}]_\infty$	„ $Si:O = 2:5$
5. Dreidimensionale $(Si-O)$ -Netzgitter	„ $(Al, Si):O = 1:2$

Das Verhältnis Sauerstoff : Silicium ändert sich in diesen Gruppen kontinuierlich, wie in dem klassischen System von Dana²⁾. Andererseits ist hier kein fundamentaler Unterschied zwischen Anhydro- und Hydrosilicaten gemacht (der ja auch in Dana's System nicht konsequent durchgeführt wurde), da diese Unterscheidung von dem neuen Gesichtspunkt aus von untergeordneter Bedeutung ist.

Wenn ein Silicat auch andere Anionen, wie z. B. (BO_4) , S , (SO_4) , (CO_3) usw. enthält³⁾, so müssen die obigen Prinzipien der gleichzeitigen Zugehörigkeit der Silicatgruppen zu mehreren Tetraedern modifiziert werden. Solche Silicate unterscheiden sich von den reinen Silicaten auch im chemischen Verhalten. Sie werden nach den eigentlichen Silicaten in eine zweite grosse Abteilung eingeordnet. Die Titanosilicate, die den eigentlichen Silicaten sehr viel ähnlicher sind als den anderen, bilden das Bindeglied zwischen den beiden Abteilungen.

Die weitere Klassifikation beruht auf der Grundlage dieser Strukturtypen, mit einer weiteren Unterteilung, entsprechend den Valenzen der Metalle. Isomorphe Gruppen werden zusammengefasst, da hinreichend bewiesen ist, dass ihre Glieder die gleiche Struktur haben.

Einige der Strukturen weichen von anderen ab und zwar die einfacheren nur durch Einschaltung einer Metallhydroxyebene; z. B. bildet Olivin mit einer $Mg(OH)_2$ -Ebene die Chondroitreihe, Cyanit mit einer $Fe(OH)_2$ -Ebene den Staurolit; sie werden die „basischen Zweige“ der Grundform genannt und nach diesen eingeordnet.

Es kann als gesichert gelten, dass eigentliche Anhydrosilicate, die ein $Si:O$ -Verhältnis von 1:4 oder noch grösser aufweisen (wie Al_2SiO_5), getrennte (SiO_4) -Gruppen enthalten und zu den Orthosilicaten ge-

1) Unbekannt. 2) DANA, The system of mineralogy, 6. ed. 1892. 3) Fluor und Chlor, die Sauerstoff ersetzen können, sind hierin nicht mit einbegriffen.

hören. Deshalb werden einige Silicate mit einem derartigen $Si:O$ -Verhältnis in die Klasse der Orthosilicate eingeordnet, wenn auch ihre Struktur noch nicht bekannt ist.

Tabelle 2. Das Silicatsystem.

A. Eigentliche Silicate

I. Orthosilicate

a) Einwertige Metalle: unbekannt

b) Zweiwertige Metalle:

Basischer Zweig:

Chrysolith-Gruppe:

 α) Forsterit Mg_2SiO_4 Chrysolith $(Mg, Fe)_2SiO_4$ Fayalit Fe_2SiO_4 Knebelit $(Fe, Mn)_2SiO_4$ Tephroit Mn_2SiO_4 β) Monticellit $CaMgSiO_4$

Chondrodit-Gruppe:

 α) Norbergit $Mg_2SiO_4 \cdot Mg(OH, F)_2$ β) Chondrodit $2Mg_2SiO_4 \cdot Mg(OH, F)_2$ γ) Humit $3Mg_2SiO_4 \cdot Mg(OH, F)_2$ δ) Klinohumit $4Mg_2SiO_4 \cdot Mg(OH, F)_2$

Phenakit-Gruppe:

Phenakit Be_2SiO_4 Willemit Zn_4SiO_4

c) Dreiwertige Metalle:

Cyanit-Gruppe:

Cyanit Al_2SiO_5 Andalusit Al_2SiO_5 Sillimanit Al_2SiO_5 Mullit $Al_6Si_2O_{13}$ Topas $(AlF)_2SiO_4$

Zunyt-Gruppe:

Zunyt $[Al(OH, F, Cl)]_6Al_2(SiO_4)_3$

Eulytit-Gruppe:

Eulytit $Bi_4(SiO_4)_3$ Agricolit $Bi_4(SiO_4)_3$

Basischer Zweig:

Staurolith-Gruppe:

Staurolith $2Al_2SiO_5 \cdot Fe(OH)_2$

d) Vierwertige Metalle:

Zirkon-Gruppe:

Zirkon $ZnSiO_4$ Thorit $ThSiO_4$

e) Ein- und zweiwertige Metalle: unbekannt

f) Ein- und dreiwertige Metalle:

Nephelin-Gruppe¹⁾: α) Nephelin $NaAlSiO_4$ β) Kaliophililit $KAlSiO_4$

¹⁾ Diese Gruppe ist auch den Silicaten mit dreidimensionalem $(Si, Al)-O$ -Netzgitter nahe verwandt.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

g) Zwei- und dreiwertige Metalle:

Granat-Gruppe:

Granat $R_3R_2'''(SiO_4)_3$ Schorlomit $R_2'R_2'''(SiO_4)_3$

II. Silicate mit selbständigen Silicatgruppen

Offene Gruppen.

Disilicate:

a) Einwertige Metalle: unbekannt

b) Zweiwertige Metalle: Melilith-Gruppe:

Melilith $Ca_2(Mg, Al)[(Si, Al)_2O_7]$

Barysilit-Gruppe:

Barysilit $Pb_3Si_2O_7$

c) Dreiwertige Metalle: Thortveitit-Gruppe:

Thortveitit $Sc_3Si_2O_7$

[Trisilicate]?

Meliphanit-Gruppe:

Meliphanit $NaCa_2Be_2F[Si_3O_{10}]$

Si—O-Ringe: 6-Ringe Beryll-Gruppe:

Beryll $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$

Cordierit-Gruppe:

Cordierit $Al_2Mg_2[(Si_6Al)O_{18}]$

III. Silicate mit Si—O-Ketten

a) Einfache Kette:

Pyroxen-Gruppe:

Diopsid $CaMg(SiO_3)_2$ Augit $Ca(Mg, Fe, Al)[Si, AlO_3]_2$ Akmit $NaFe'''(SiO_3)_2$ Spodumen $LiAl(SiO_3)_2$ Jadeit $NaAl(SiO_3)_2$

Enstatit-Gruppe:

Enstatit $MgSiO_3$ Hypersthen $(Mg, Fe)SiO_3$

Wollastonit-Gruppe:

Wollastonit $CaSiO_3$

b) Doppelte Ketten:

Amphibol-Gruppe:

Anthophyllit

Tremolit $Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$ Aktinolith $Ca_2(Mg, Fe)_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$ Kupfferit $Mg_7(Si_4O_{11})_2(OH)_2$

Hornblende

 $(Ca, Na, K)_{2-3}(Mg, Fe, Al)_5[(Si, Al)_4O_{11}]_2(OH)_2$

Glaukophan

Riebeckit

Krokydolith

Arfvedsonit

 $(Ca, Na, K)_{2-3}(Fe''F''')_5[(Si, Al)_4O_{11}](OH)_2$

Serpentin-Gruppe:

Serpentin $Mg_3(Si_2O_6)(OH)_4$

Tabelle 2 (Fortsetzung).

IV. Silicate mit $(Si, Al) - O$ -Ebenen

Apophyllit-Gruppe:

Apophyllit $Ca_4(Si_4O_{10})_2 \cdot KF \cdot 8 H_2O$

Glimmer-Gruppe:

Muscovit $K(Al_2, Mg_3)[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ Paragonit $NaAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$

Lepidolit

Zinnwaldit

Biotit

Phlogopit $K(Al_2, Mg_3)[AlSi_3O_{10}](OH)_2$

Clintonit-Gruppe:

Margarit $CaAl_2[Al_2Si_2O_{10}](OH)_2$ Chloritoid $(Fe, Mg)_2Al_2[Al_2Si_2O_{10}](OH)_2$

Chlorit-Gruppe:

Chlorit $(MgFe)_3Al[AlSi_3O_{10}](OH)_2$

Talk-Gruppe:

Talk $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ Pyrophyllit $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$

Kaolin-Gruppe:

Kaolin $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_3$ V. Silicate mit dreidimensionalem $(Si, Al) - O$ -Netzgittera) Verhältnis $Si : O = 1 : 4$ bis $3 : 8$

1. Meionit-(Skapolith)-Gruppe:

Meionit $Ca_4(Al_2Si_2O_8)_3(OH, Cl)_2$ Wernerit } Meionit + Marialit
Mizzonit }Marialith $Na_4(AlSi_3O_8)_3(OH, Cl)$

2. Euklas-Gruppe:

Euklas $Be(AlSiO_4)(OH)$ b) Verhältnis $Si : O = 1 : 4$ bis $5 : 12$

1. Zeolith-Gruppe:

Thomsonit $(Ca, Na_2)(AlSiO_4)_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$ Hydronephelit $HNa_2(AlSiO_4)_3 + 3H_2O$ Natrolith $Na_2(Al_2Si_3O_{10}) + 2H_2O$ Skolezit $Ca(Al_2Si_3O_{10}) + 3H_2O$ Mesolith $Ca_2Na_2(Al_2Si_3O_{10}) + 8H_2O$ Levyn $Ca(Al_2Si_3O_{10}) + 5H_2O$ Edingtonit $Ba(Al_2Si_3O_{10}) + 3H_2O$ Analcim $Na(AlSi_2O_6) + H_2O$ Chabasit $(Ca, Na_2)(AlSi_2O_6) + 6H_2O$ Gmelinit $(Ca, Na_2)(AlSi_2O_6) + 6H_2O$ Gismondit $Ca(AlSi_2O_6)_2 + 4H_2O$ Laumontit $Ca(AlSi_2O_6)_2 + 4H_2O$ Philippsit $(Ca, K_2)(AlSi_2O_6)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$ Harmotom $(Ba, K_2)(Al_2Si_5O_{14}) + 6H_2O$ Faujasit $CaNa_2(Al_2Si_5O_{14})_2 + 2OH_2O$

Tabelle 2 (Fortsetzung).

	Laubanit $Ca_2(Al_2Si_5O_{15}) + 6 H_2O$
	Stilbit $(CaNa_2)(AlSi_5O_8)_3 + 6 H_2O$
	Heulandit $Ca(AlSi_3O_8)_2 + 5 H_2O$
	Brewsterit $(Ca, Sr, Ba)(AlSi_3O_8) + 5 H_2O$
	Epistilbit $Ca(AlSi_3O_8)_2 + 5 H_2O$
	Ptilolith $(Ca, Na_2, K_2)(AlSi_5O_{12})_3 + 5 H_2O$
	Mordenit $(Ca, Na_2, K_2)(AlSi_5O_{12})_2 + 6 H_2O$
	2. Leucit-Gruppe:
	Leucit $K(AlSi_2O_6)$
	Pollucit $CS_2(Al_2Si_5O_{14}) + H_2O$
c) Verhältnis $Si:O=3:8$ bis $1:4$	
	Feldspat-Gruppe:
	Orthoklas $KAlSi_3O_8$
	Hyalophan $KAlSi_3O_8 \cdot BaAl_2Si_2O_8$
	Mikroklin $KAlSi_3O_8$
	Albit $NaAlSi_3O_8$
	Oligoklas } Albit + Anorthit
	Andesin }
	Labradorit }
	Anorthit $CaAl_2Si_2O_8$
d) Verhältnis $Si:O=1:2$	
	Quarz $(SiO_2)_\infty$
	Tridymit $(SiO_2)_\infty$
	Cristobalit $(SiO_2)_\infty$

B. Silicate, die andere Anionen enthalten

Titanosilicate. Orthosilicate

	Titanit-Gruppe:
	Titanit $CaTiSiO_5$
	Guarinit $CaTiSiO_5$
	Benitoit-Gruppe (Ringe?):
	Benitoit $BaTi(Si_3O_9)$

Borosilicate

	Datolit-Gruppe:
	Datolith $CaB(SiO_4)(OH)$
	Homilit $Ca_2Fe(Bo)_2(SiO_4)$
	Axinit-Gruppe:
	Axinit $H_2R'_4(Bo)Al_3(SiO_4)_5$
	Danburit-Gruppe:
	Danburit $CaB_2O(Si_2O_9)$
	Turmalin-Gruppe:
	Turmalin $XY_3B_3Si_6O_{31}H_x^{1)}$

Carbonatosilicate

	Cancrinit-Gruppe:
	Cancrinit (Formel zweifelhaft)
	Cenosit-Gruppe:
	Cenosit $Ca(Y, Er)_2(SiO_3)_4 \cdot CaCO_3 \cdot 2 H_2O$

¹⁾ $X = Na, K, Ca, Mn$. $Y = Al, Fe, Ti, Mn, Mg, Li$.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Vanadosilicate	Ardenit-Gruppe: Ardenit $Mn_4Al_4VSi_4O_{20}(OH)_4$
Sulphatosilicate	Sodalith-Gruppe: Sodalith $Na_8Al_6(SiO_4)_6SO_4$ Haunyn Microsommit-Gruppe: Mikrosommit (Formel zweifelhaft)
Sulfosilicate. Orthosilicate	Helvit-Gruppe: Helvit $(Mn, Fe)_2(MnS)Be_2(SiO_4)_3$ Danalith $(Mn, Fe, Zn)_2[(Zn, Fe)S]Be_2(SiO_4)_3$
Dreidimensionales $(Si, Al)O$ -Netzgitter	Lazurit-Gruppe: Noselit $Na_3Al_6(SiO_4)_6X^1$ Lazurit $Na_3Al_6(SiO_4)_6X$ Ultramarin $Na_3Al_6(SiO_4)_6X$
Silicate mit verschiedenen anderen Anionen	Thaumasit-Gruppe: Thaumasit $CaSiO_3CaCO_3CaSO_4 \cdot 15 H_2O$

Wenn bei Analysen Wasserstoff gefunden wird, so zeigt dies im allgemeinen die Anwesenheit von OH -Ionen an, die von fast der gleichen Grösse wie Sauerstoffionen sind. Ihre Anwesenheit bedeutet einen „basischen Charakter“ im chemischen Sinne, da sie immer mit den Metallionen verbunden sind. Es ist bemerkenswert, dass man keine Silicatstruktur kennt, wo eine OH -Gruppe an Silicium gebunden ist (saure Silicate), ein weiteres Zeichen für die Instabilität der hypothetischen Kieselsäuren, in denen natürlich OH -Gruppen mit Silicium verbunden angenommen werden müssen, wie $Si(OH)_4 = H_4SiO_4$ = Orthokieselsäure. Wie in der organischen Chemie wohlbekannt ist, kann das Kohlenstoffatom nicht mehr als eine OH -Gruppe binden; die Affinität zwischen Si und OH ist noch schwächer.

3. Die Eigenschaften der Silicate.

Unter den derzeit bekannten vielen Strukturtypen von Verbindungen können zunächst zwei grosse Klassen unterschieden werden: die sogenannten Ionengitter- und Molekulargittertypen²⁾. Die ersteren werden beschrieben als aus positiven und negativen Ionen aufgebaut, die sowohl einatomig sein können, wie K^+ oder Cl^- , als auch aus einer

¹⁾ $X = S, (SO_4), (CO_3)$ usw. ²⁾ Andere Typen, wie die Metallgitter und das Diamantgitter, sind bei unseren Betrachtungen von geringerer Bedeutung.

beschränkten Zahl von Atomen bestehen können, wie z. B. $(ClO_3)^-$, $(NH_4)^+$ usw. Während die dichte Packung der Bestandteile eines zusammengesetzten Ions feststellbar ist [so bilden z. B. die vier O^{2-} -Ionen und das P^{5+} -Ion, die ein $(PO_4)^{3-}$ -Ion aufbauen, ein dichtgepacktes Tetraeder aus O^{2-} -Ionen mit dem P^{5+} -Ion als Zentrum], kann kein Anzeichen von unabhängigen Molekülen im chemischen Sinne entdeckt werden. Infolge der starken Anziehungskräfte zwischen den positiv und den negativ geladenen Ionen zeigen diese das Bestreben, sich einander möglichst zu nähern oder mit anderen Worten, das zu einem gewissen Ion gehörende Volumen nähert sich einem Minimum.

Andererseits haben wir die organischen Verbindungen, wie Hexamethylentetramin $(CH_2)_6N_4$ oder Hexamethylenbenzol $C_6(CH_3)_6$, in deren Struktur durch die genaue Analyse unzweifelhaft die Existenz diskreter chemischer Moleküle nachgewiesen ist. In diesen Verbindungen werden nur die Atome desselben Moleküls durch starke Kräfte aneinander gebunden, so dass sie dicht zusammenliegen und grosse Lücken zwischen den einzelnen Molekülen vorhanden sind, da diese Moleküle nur von Kräften zweiter Ordnung (VAN DER WAALSsche Kräfte) zusammengehalten werden. Demgemäss sind derartige Kristalle oftmals weich und ihre Lösungswärme ist klein.

Bei der Betrachtung der Silicatstrukturen wird es klar, dass diese nicht zu den Molekülgittern gehören können. Diese Tatsache wird durch die beträchtliche (und in einigen Fällen maximal mögliche) Dichte dieser Strukturen zum Ausdruck gebracht. Dass die Siliciumatome in Silicaten ionisiert sein müssen, ist ebenso evident auf Grund der Tatsache, dass der scheinbare Durchmesser eines neutralen Siliciumatoms in „metallischem“ Silicium 2.3 \AA beträgt, während das ionisierte Si^{4+} , das seine äussere Elektronenschale vollständig verloren hat, einen Durchmesser von nur 0.6 \AA besitzt.

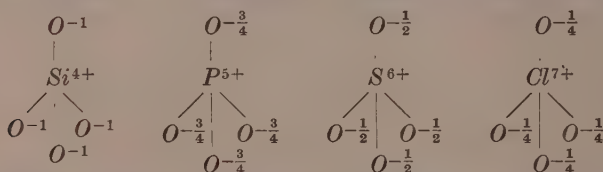
Die allgemeinen Eigenschaften der Silicate sind: grosse Härte¹⁾, geringe chemische Aktivität und eine Festigkeit des Gitters, wie sie sich in der besonderen Art von Isomorphismus von Ionenpaaren zeigt, die die gleichen Durchmesser und die gleiche Gesamtzahl von Valenzen besitzen — eine Erscheinung, die in anderen Verbindungen unbekannt ist. Die Festigkeit ihrer Gitter wird auch durch die Untersuchungen über die Elektrolyse der Silicate (siehe unten) illustriert, sowie durch

1) Ausgenommen im Falle sehr vollkommener Spaltbarkeit (Glimmer, Talk).

die Existenz frei beweglicher Bestandteile in gewissen Gittern (Ulramarine, Zeolithe).

Die bei der Verbindung zweier Ionen freiwerdende Energie ist in erster Annäherung proportional dem Produkt ihrer Valenzen und umgekehrt proportional dem Endabstand der Ionen. Bei der Bildung eines SiO_4 -Ions mit dem kleinen und stark geladenen zentralen Si^{4+} -Kation wird eine grosse Wärmemenge entwickelt (der $Si-O$ -Abstand beträgt nur 1.62 Å, der $K-Cl$ -Abstand 2.65 Å). Die SiO_4 -Ionen sind neben den Metallionen die kleinsten Einheiten im Schmelzfluss, und da sie eine grosse negative Valenz haben (nämlich 4), so wirken zwischen ihnen und den Metallionen starke COULOMBSche Kräfte. Daher entsteht eine grosse Reaktionswärme, wenn ein Silicat kristallisiert. Besondere Grössenverhältnisse führen zu einer sehr dichten Packung, und die resultierende starke Anziehung erklärt die Härte dieser Kristalle.

Ionenverbindungen der $R_n(XO_4)$ -Reihe können analoge tetraedrische Anionen, wie $(SiO_4)^{4-}$, $(PO_4)^{3-}$, $(SO_4)^{2-}$, $(ClO_4)^{-}$ usw. enthalten. Diese Verbindungen zeigen zunehmende Löslichkeit und chemische Aktivität, aber abnehmende Härte, wenn man im periodischen System von links nach rechts geht. Dies erklärt sich durch die verschiedenen elektrostatischen Restvalenzen der Sauerstoffionen dieser Gruppen. Die „elektrostatische Valenzkraft“ einer Silicium-Sauerstoffbindung ist Eins [Valenz des Si^{4+} , dividiert durch die Zahl der umgebenden Atome¹⁾]. Daher ist von den beiden negativen Valenzen jedes O^{2-} -Ions die eine durch das Si^{4+} kompensiert, während die andere frei bleibt:



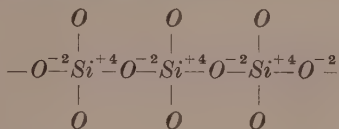
Wenn die Valenz des Zentralions zunimmt, so nehmen auch die elektrostatischen Valenzbindungen zu und es bleibt eine kleinere negative Ladung an den Sauerstoffionen übrig. Die Anziehung zwischen diesen und den Metallionen ist entsprechend kleiner²⁾.

Die Silicate sind durch die besondere Fähigkeit charakterisiert, mittels der zwei Tetraedern gemeinsamen Sauerstoffionen viele SiO_4 -

¹⁾ Siehe L. PAULING, J. Am. chem. Soc. 51, 1018. 1929.

²⁾ Der Autor verdankt diese Bemerkung Herrn Prof. W. L. BRAGG.

Gruppen miteinander zu verbinden. Diese gemeinsamen Sauerstoffionen sind vollständig abgesättigt durch die zwei elektrostatischen Valenzbindungen der beiden benachbarten Siliciumionen und die Anordnung ist daher ziemlich stabil, z. B.:



Die entstehenden einfach, zweifach oder dreifach unendlichen Anordnungen von verbundenen Tetraedern sind deshalb in sich fest. Isomorphismus von Ionenpaaren kommt meistens in solchen Silicaten vor, die unendlich fortgesetzte Gruppen enthalten.

Die Festigkeit der Silicatgitter erhellt in interessanter Weise aus den Eigenschaften ihrer Elektrolyse. Festes Glas (das nicht streng amorph ist, sondern aus sehr kleinen Kristalliten besteht) kann, wie WARBURG gezeigt hat, zwischen Quecksilberelektroden bei relativ niedriger Temperatur elektrolysiert werden, wenn das Ganze noch im mechanischen Sinne fest ist. Nur die Na^{+} -Ionen bewegen sich, wenn eine hinreichende Potentialdifferenz an die Elektroden angelegt wird, und sie lösen sich während der Elektrolyse in der Quecksilberkathode in einer dem FARADAYSchen Gesetz entsprechenden Menge; die Leitfähigkeit vermindert sich und das Glas verliert seine Durchsichtigkeit. Wo bleiben die Anionen, die den herausgezogenen Na^{+} -Ionen äquivalent sind? Wir finden, dass bei einer mässigen Erhitzung des veränderten Glases eine äquivalente Menge Sauerstoffgas frei wird. So fest ist also das Gitter, dass einzelne seiner Bestandteile herausgezogen werden können, ohne dass das Ganze auseinanderfällt. Die Elektrolyse von Silikatkristallen ist ebenfalls bereits weit unter ihrem Schmelzpunkt möglich; die Existenz einer Polarisierung beweist dies unzweifelhaft.

Eine andere Erscheinung, die die ausserordentliche Festigkeit und Beständigkeit dieser Gitter illustriert, zeigen die Silicate mit frei beweglichen Bestandteilen, wie die Zeolithe und die Ultramarine. Erstere besitzen nach TAYLOR und JAEGER ein sehr offenes Gitter aus verbundenen SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern, die derart zusammengefügt sind, dass grosse Löcher und Kanäle den ganzen Kristall durchziehen. Die Moleküle des Wassers und anderer Flüssigkeiten finden leicht ihren Weg in und durch diese Kanäle; sie sind nicht durch

Valenzkräfte an das Gitter der Zeolithe gebunden. Einen ähnlichen Fall stellen die Ultramarine dar, bei denen Na_2S , Na_2SO_4 usw. in den Löchern Platz finden. Abgesehen von dem festen Grundbau des Gitters gibt es kein konstantes Verhältnis zwischen den wandernden Bestandteilen; nur eine obere Grenze kann man angeben, die diese nicht zu überschreiten vermögen, wenn nämlich die Löcher vollständig gefüllt sind.

Zugleich bemerken wir in diesen Verbindungen eine viel grössere chemische Reaktivität als in anderen Silicaten. Da die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen einem festen Körper und einer Flüssigkeit von der Ausdehnung der Berührungsfläche abhängt und Zeolithe ebenso wie Ultramarine eine beträchtliche innere Fläche besitzen, die für Flüssigkeiten erreichbar ist, so kann die Reaktion sehr schnell vor sich gehen. Man hat ferner zu beachten, dass die Metallionen in Zeolithen und Ultramarinen durch die Sauerstoffionen viel weniger abgeschirmt werden als z. B. in Pyroxenen, im Topas oder im Granat, und dass sie daher leichter mit dem Gitter reagieren.

Im allgemeinen enthalten Silicate OH -Ionen, d. h. alle wasserhaltigen Silicate mit Ausnahme der Zeolithe reagieren beträchtlich leichter mit chemischen Agentien. Dies beruht auf der Tatsache, dass die elektrostatischen Valenzbindungen dieser OH -Ionen sehr viel schwächer sind als diejenigen der O^{2-} -Ionen, so dass sie schwache Punkte für den chemischen Angriff darbieten. Andererseits ist es bis jetzt nicht möglich gewesen, eine ins einzelne gehende Erklärung für die Säurelöslichkeit aller Silicate zu geben. Während Aluminosilicate und Metasilicate, die Ringe oder Ketten von Atomgruppen enthalten, in Säuren unlöslich sind; lässt sich eine andere Regelmässigkeit nicht feststellen. Die Reaktionsgeschwindigkeit¹⁾ zwischen dem Kristall und der Säure hängt von der Berührungsfläche ab, und wir haben es ja nie mit ideal-vollkommenen, sondern mit unvollkommenen Kristallen zu tun (Mosaikkristalle). Da wir infolge dieses Umstandes sehr wenig über die Ausdehnung der inneren Kristallfläche wissen, so können wir auch keine bestimmten Gesetze aufstellen.

Beim Auflösen oder Schmelzen gewinnen die SiO_4 -Gruppen ihre Beweglichkeit zurück. Sie haben eine grosse Neigung, sich zu vereinigen und kompliziertere Einheiten zu bilden, nämlich Ringe oder Ketten. Wenn diese erst einmal gebildet sind, so wird die Kristalli-

¹⁾ Wenn diese sehr klein ist, so ist es unmöglich, ein Gleichgewicht zu erreichen.

sation viel schwerer, da die Ketten wahrscheinlich biegsam sind und sich untereinander verstricken. Deshalb rekristallisieren Silicate, die unter den im Laboratorium üblichen Bedingungen gelöst sind, niemals wieder aus der Lösung; und aus demselben Grunde kristallisieren geschmolzene Silicate selten bei der Abkühlung aus. Dies geschieht vielmehr nur in gewissen einfachen Fällen (Olivin, Diopsid usw.). Die Bildung komplizierter Silicatkrystalle in der Natur ist demzufolge ein sehr langsam verlaufender Vorgang gewesen, den wir nicht nachahmen können. Die Umwandlungen aus einem Silicattypus in einen anderen, wie sie in der Natur vorgekommen sind, müssen ebenfalls sehr langsam vor sich gegangen sein. Die chemische Erklärung solcher Änderungen ist im allgemeinen recht unbefriedigend. Wir können aber hoffen, dass die zunehmende Kenntnis der Silicatstrukturen und insbesondere ihrer Gittereigenschaften zu einer vollständigen Erschließung dieses schwierigen Gebiets führen wird.

Zusammenfassung.

Nach Beschreibung der früheren Theorien der Zusammensetzung von Silicaten werden die charakteristischen Eigenschaften ihrer Kristallstruktur angegeben. Auf Grund dieser Strukturen wird ein Silicatsystem vorgeschlagen, das die wohlkristallisierten Verbindungen umfasst. Die eigentlichen Silicate und diejenigen Silicate, die andere Anionen enthalten, bilden zwei grosse Abteilungen; die weitere Unterteilung erfolgt entsprechend den in ihnen enthaltenen Silicatgruppen, d. h. 1. Orthosilicate: SiO_4 -Gruppen; 2. selbständige Gruppen, z. B. Si_2O_7 ; 3. $Si-O$ -Ketten; 4. $Si-O$ -Ebenen; 5. dreidimensionales $Si-O$ -Netzwerk.

Die Eigenschaften der Silicate: ihre Härte, ihre verschiedene chemische Aktivität usw., werden auf der Grundlage der Strukturen erklärt.

Zum Schluss wünscht der Verfasser Herrn Prof. W. L. BRAGG, F. R. S., seinen aufrichtigen Dank für das dauernde Interesse und die Beratung bei der Diskussion dieser Arbeit zum Ausdruck zu bringen. Der Verfasser hat ein Reisestipendium des Ungarischen Kultusministeriums inne.

Manchester, Physikalisches Institut der Universität.

Mai 1930.

Bestimmung des Polymerisationsgrades einiger Modifikationen des Polyoxymethylens¹⁾ mit Hilfe röntgenometrischer Methoden²⁾.

Von

Emil Ott.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 7. 30.)

Der Polymerisationsgrad einiger Polyoxymethylene wird röntgenometrisch mit grosser Sicherheit bestimmt. Sie stellen lange Ketten dar; das Paraformaldehyd besteht aus 32 Formaldehydgruppen, das γ -Polyoxymethylen aus 60, und das δ -Polyoxymethylen aus 24; die Länge einer Formaldehydgruppe ist 1.88 bis 1.89 Å. Es wird erwiesen, dass auch im Falle hochpolymerer Körper Moleküle gleicher Länge den Kristall aufbauen können. Die Röntgendiagramme der einzelnen Modifikationen zeigen charakteristische Unterschiede, die Kristalle sind im allgemeinen nur pseudohexagonal.

A. Zusammenfassung früherer Untersuchungen.

Die Feststellung des Polymerisationsgrades der polymeren Formaldehydderivate mit Hilfe der Röntgenspektren ist verschiedentlich versucht worden. Arbeiten wurden unabhängig ausgeführt, einerseits von MIE und HENGSTENBERG³⁾, andererseits vom Verfasser⁴⁾.

Die Untersuchungen zerfielen in zwei Teile, nämlich:

- a) Studium der Derivate des Polyoxymethylens,
- b) Studium der Polyoxymethylene.

a) Studium der Derivate des Polyoxymethylens.

Die untersuchten Derivate waren eine Reihe von Oxymethylen-diacetate. MIE und HENGSTENBERG untersuchten auch einige Oxymethylen-dimethyläther (solche Produkte standen mir nicht zur Verfügung), welche analoge Resultate lieferten.

Die Röntgendiagramme der verschiedenen Produkte waren unter sich sehr ähnlich in bezug auf die relativ stärker ausgeprägten „äusseren“ Linien. Diese „äusseren“ Linien sind zudem ganz analog zu denjenigen der Polyoxymethylene gebaut. Diese „äusseren“ Linien

¹⁾ Vgl. dazu auch die Arbeiten von H. STAUDINGER und Mitarbeiter, Z. physikal. Ch. 126, 425. Lieb. Ann. 474, 145. 1929 usw. ²⁾ Vgl. auch die vorläufige Mitteilung in Science 71, 465. 1930. ³⁾ G. MIE und J. HENGSTENBERG, Z. physikal. Ch. 126, 435. 1927. J. HENGSTENBERG, Ann. Physik [4], 84, 245. 1927. ⁴⁾ EMIL OTT, Helv. chim. Acta 11, 300. 1928.

wurden im wesentlichen mit den Querdimensionen des Elementarkörpers in Zusammenhang gebracht. Die Diagramme der Diacetate zeigen aber weiterhin in der Nähe des Primärfleckes ganz schwache Linien. Die \sin -Werte dieser „inneren“ Linien stehen für jedes Diagramm genau im Verhältnis von 1:2:3:4. Die Reflexe müssen als entsprechende Ordnungen der Basis angesehen werden. Die aus diesen Linien berechnete Länge des Moleküls ändert sich von Diacetat zu Diacetat, und zwar genau so, wie zufolge der chemischen Bestimmungen von STAUDINGER erwartet werden sollte. Die Untersuchungen liefern ganz unabhängig von chemischen Gesichtspunkten einen Beweis für die STAUDINGERSche Kettenstruktur der Oxymethyldiacetate.

Beim Übergang von einem gegebenen Diacetat zum nächst höheren beträgt der Zuwachs ein CH_2O -Molekül und sollte deshalb in der ganzen Reihe konstant sein. Dies ist natürlich nur zutreffend, wenn in allen Diacetaten die Molekülachse angenähert denselben Winkel mit der Basis bildet, was wohl ruhig vorausgesetzt werden darf.

Bei den Produkten, welche mir zur Verfügung standen, ist durchaus kein konstanter Zuwachs vorhanden, und zwar muss diese Diskrepanz auf die nicht einheitliche Zusammensetzung der Produkte zurückgeführt werden.

HENGSTENBERG hat einen angenähert konstanten Zuwachs von 1.9 Å festgestellt. Der Vergleich der Schmelzpunkte zeigt, dass ihm offenbar reinere Präparate zur Verfügung standen (sämtliche untersuchten Produkte wurden gütigst von Herrn Prof. H. STAUDINGER überlassen).

Es ist dabei zu berücksichtigen, dass meine Längenbestimmungen mindestens so genau sind, da alle vier Ordnungen vermessen werden konnten, während HENGSTENBERG anscheinend nur die 2., 3. und 4. Ordnung vermessen¹⁾.

Die bereits erwähnten „äusseren“ Linien sind um so mehr verschieden von denen der Polyoxymethylene (Aufspaltung gewisser Linien), je niedriger das Diacetat ist. Bei den Polyoxymethylenen können in manchen Fällen alle Linien der Lage nach sehr gut mit einem hexagonalen Elementarkörper in Einklang gebracht werden. Wie zu erwarten wäre, stört der Einbau der Acetatgruppen die hexagonale Symmetrie um so mehr, je häufiger er erfolgt.

¹⁾ Vgl. loc. cit. S. 259.

Die röntgenometrischen Untersuchungen haben daher die Kettenstruktur der Oxymethylendiacetate bewiesen. Die Länge eines Formaldehydmoleküls in der Kette ist angenähert 1.9 \AA ; die Symmetrie des Elementarkörpers weicht um so mehr von der hexagonalen Idealsymmetrie ab, je niedriger das Diacetat ist. Die Molekülgrösse kann röntgenographisch ermittelt werden.

b) Studium der Polyoxymethylene.

Mehrere der Polyoxymethylene erscheinen bei der mikroskopischen Beobachtung in Form hexagonaler Tafeln, so dass in erster Annäherung hexagonale Struktur angenommen werden darf. Alle Diagramme sind anscheinend identisch und lassen sich in guter Übereinstimmung mit einem orthohexagonalen Elementarkörper indizieren. Die Hauptschwierigkeit besteht in der Festlegung der Identitätsperiode in der Richtung der c -Achse.

MIE und HENGSTENBERG nahmen ursprünglich an: $b = 7.89 \text{ \AA}$, $a = 4.56 \text{ \AA}$, $c = 3.54 \text{ \AA}$. Die Bestimmungen gewannen durch das Studium eines γ -Polyoxymethylens in Faserform (nach neueren Untersuchungen dürfte es sich aber eher um ein α -Polyoxymethylen handeln¹⁾) (es standen mir leider keine solchen Fasern zur Verfügung) sehr an Sicherheit.

Mein Elementarkörper hatte die Dimensionen $a = 7.79 \text{ \AA}$, $b = 4.53 \text{ \AA}$, $c = 7.02 \text{ \AA}$. Es besteht demnach zwischen den beiden Bestimmungen ein sehr enger Zusammenhang, nur hat in meinem Fall die c -Achse den doppelten Wert. Die Erklärung ist im folgenden begründet: Die bei den Diacetaten erwähnten „inneren“ Linien sind nach MIE und HENGSTENBERG bei den Polyoxymethylenen nicht vorhanden. Sie wählen die Linie vom Glanzwinkel $\frac{\vartheta}{2} = 25.85^\circ$ als (002) und erhalten dadurch den für c angegebenen Wert. In meinen Aufnahmen ist dagegen eine sehr schwache „innere“ Linie vom Glanzwinkel $\frac{\vartheta}{2} = 6^\circ 18'$ vorhanden, welche im Zusammenhang mit den an den Diacetaten gesammelten Erfahrungen sicher mit der c -Achse in Zusammenhang gebracht werden muss. Als 1. Ordnung (001) aufgefasst ergibt sich $c = 7.02 \text{ \AA}$. Die Existenz „innerer“ Linien ist, wie

¹⁾ STAUDINGER, ANN. S. 248.

noch weiter unten erwähnt werden soll, von MIE und HENGSTENBERG angefochten worden.

Bei weiterem Studium an wohlausgebildeten Fasern des γ -Polyoxymethylens (bzw. α -Polyoxymethylens) kam HENGSTENBERG schliesslich zur Annahme des folgenden Elementarkörpers: $a = 7.74 \text{ \AA}$, $b = 4.46 \text{ \AA}$, $c = 17.35 \text{ \AA}$ (angenähert das $2^{1/2}$ -fache meines Wertes). Dieser c -Wert ist aus Schichtlinien gewonnen worden und kann nicht kleiner angenommen werden; wohl könnte aber c ein Mehrfaches dieses Wertes darstellen. Eine Übereinstimmung zwischen den beiden Arbeiten könnte leicht erzielt werden, indem der Wert von HENGSTENBERG als der 2. Ordnung ($c = 2 \cdot 17.35$ bis 34.7 \AA) und mein Wert als der 5. Ordnung ($c = 5 \cdot 7.02$ bis 35.1 \AA) entsprechend, aufgefasst würden. Wie aus den im folgenden mitgeteilten Untersuchungen entnommen werden kann, muss auch der von HENGSTENBERG angegebene Wert sicherlich geändert werden.

In einer Erwiderung¹⁾ wurde die von mir angegebene „innere“ Linie als fraglich hingestellt und vermutet, „dass ich das Opfer eines Irrtums gewesen sei“.

Immerhin konnten Gründe angegeben werden²⁾, welche diese Auffassung als unwahrscheinlich erscheinen liessen. Es wurde dabei eine Fortsetzung der Untersuchungen in Aussicht gestellt. Die Einrichtung eines Röntgeninstituts im hiesigen Laboratorium hat mich nun in die Lage versetzt, diese Aufgabe durchzuführen; die vorläufigen Resultate werden im folgenden Abschnitt mitgeteilt werden.

Abgesehen von den genannten, relativ geringfügigen Abweichungen hat sich ein stärkerer Gegensatz in der Auffassung über die Struktur der Hochpolymeren und Interpretation der zugehörigen Röntgendiagramme entwickelt. Wenn man den Polyoxymethylenen eine Kettenstruktur nach STAUDINGER zuschreiben will, so wird man röntgenometrische Resultate erwarten, die mit den an höheren Fettsäuren, Paraffinen usw. gewonnenen Resultaten nicht im krassen Widerspruch stehen. Die bekannten Untersuchungen von SHEARER, SAVILLE, MÜLLER, TRILLAT, sowie PRINS und COSTER, haben gezeigt, dass bei solchen Produkten Reflexionen der Basis (Kettenlänge in Richtung der c -Achse) durch eine überraschend hohe Anzahl von Ordnungen beobachtet werden konnten. Die Präparate waren dabei

¹⁾ G. MIE und J. HENGSTENBERG, *Helv. chim. Acta* **11**, 1047. 1928. ²⁾ EMIL OTT, *Helv. chim. Acta* **12**, 330. 1929.

nach der Längsrichtung orientiert. Wäre eine analoge Kettenstruktur bei den Polyoxymethylenen vorhanden, so müssten wenigstens einige der niedrigeren Ordnungen der Basis beobachtet werden können. Nach den Untersuchungen von MIE und HENGSTENBERG ist dies aber nicht der Fall. Da die Autoren aber an der, aus chemischen Gründen wahrscheinlichen, Kettenstruktur festhalten wollen, wird angenommen, dass einerseits die Moleküle sehr lang sind, andererseits, dass sich Moleküle ungleicher Länge im Kristall zusammenlagern. Dadurch könnten sich natürlich Reflexe, die den einzelnen Kettenlängen zugeschrieben werden müssten, der Beobachtung entziehen. Wenn aber MIE und HENGSTENBERG annehmen, einen röntgenometrischen Beweis für die Kettenstruktur der Polyoxymethylene erbracht zu haben, muss dieser Anschauung unbedingt widersprochen werden. Die bisherigen Effekte können sowohl durch kleine, als grosse Kette genügend erklärt werden. Der Beweis der Kettenstruktur liegt bisher durchaus auf chemischem Gebiet. Röntgenometrisch ist nur insofern ein allerdings äusserst wichtiger Beitrag geliefert worden, indem die Kettenstruktur der Diacetate sichergestellt wurde. Fasst man vom chemischen Standpunkte aus diese Diacetate als Spaltstücke der Polyoxymethylene auf, so ist natürlich auch die Kettenstruktur dieser gegeben.

In meiner Arbeit hatte ich versucht, die röntgenometrischen Resultate so weit als möglich unabhängig von chemischen Betrachtungen zu halten. Es schien mir nicht berechtigt, einen übermässig hohen Polymerisationsgrad anzunehmen bei diesen synthetisch erzeugten Produkten. Wenn aber der Polymerisationsgrad nicht übermässig hoch ist, darf erwartet werden, dass sich in manchen Fällen Moleküle gleicher Länge zusammenlagern. Dann müssen aber Reflexionen der Basis beobachtbar werden (die nachstehende Untersuchung hat tatsächlich zu diesem Resultat geführt). Da in meinen Diagrammen nur eine einzige „innere“ Linie auftrat, musste diese als 1. Ordnung aufgefasst werden. Dadurch wurde die Annahme eines Viererkomplexes unvermeidlich. Allerdings liess die relativ grosse Abweichung zwischen beobachteter und berechneter Dichte eine Unstimmigkeit vermuten, welche nun durch diese neuen Untersuchungen behoben wird.

MIE und HENGSTENBERG sowie auch STAUDINGER vertreten die Auffassung, dass die Bestimmung des Elementarkörpers im Falle hochpolymerer Stoffe keinen direkten Schluss auf die Grösse des Moleküls zulässt. Dies kann natürlich nur solange richtig sein, als

aus experimentellen Gründen die wahre Grösse des Elementarkörpers nicht bekannt ist. Die im folgenden bestimmte wahre Länge des Elementarkörpers ermöglicht nun aber eine relativ genaue Feststellung des Polymerisationsgrades.

HENGSTENBERG sagt zusammenfassend unter anderem aus: Die Gleichheit der Pulverdiagramme der verschiedenen Modifikationen wird nachgewiesen (entspricht auch meiner ursprünglichen Auffassung).

Gemische der hohen Diacetate ergeben dasselbe Diagramm wie die Hochpolymeren (Polyoxymethylene), sie geben kein Molekulargitter, es fügen sich also Moleküle verschiedener Länge aneinander.

Diese Anschauungen werden im folgenden widerlegt werden.

B. Neuere Untersuchungen.

Die Wiederholung der Versuche zeigte, dass, angenähert in der früher angegebenen Lage, Interferenzen vorhanden sind; dabei wurde die Strahlung des Eisens und Chroms verwendet. Es war nun aber möglich, die Linie in zwei Komponenten aufzulösen, deren Mittelwert ungefähr mit den früheren Werten zusammenfällt. Der früher angegebene Wert ist für *Cu*-Strahlung $\sin \frac{\vartheta}{2} = 0.110$; mit *Fe*-Strahlung

wurde beim δ -Polyoxymethylen gefunden (auf *Cu*-Strahlung umgerechnet) 0.111; mit *Cr*-Strahlung beim γ -Polyoxymethylen bzw. Paraformaldehyd 0.108 und 0.107. Die Aufspaltung ist wohl ermöglicht worden durch das Wegrücken der Linien von der *Br*-Absorptionskante der photographischen Emulsion.

Es hat sich aber gleichzeitig ein Umstand erkennen lassen, der die gesamte Frage der Strukturmittlung der Polyoxymethylene sowie anderer Hochpolymerer im neuen Licht erscheinen lässt.

Die genannten Linien sind nämlich begleitet von einer Reihe weiterer Linien. Die \sin -Werte aller „inneren“ Linien stehen im Verhältnis bestimmter ganzer Zahlen und müssen im Zusammenhang mit den an den Polyoxymethylen diacetaten, Fettsäuren usw. gemachten Erfahrungen unbedingt als Reflexionen der Basis angesehen werden. Es lässt sich daraus die 1. Ordnung der Basis eindeutig ermitteln und daher ist auch die Feststellung der Länge der Kettenmoleküle ermöglicht. Die so gewonnenen Resultate stimmen im wesentlichen mit STAUDINGERS Auffassungen überein.

Die „inneren“ Linien sind im allgemeinen von Modifikation zu Modifikation verschieden. In manchen Fällen lassen sich aber auch in den „äusseren“ Linien Unterschiede feststellen, welche für die entsprechenden Produkte charakteristisch sind.

Es ist noch die Frage aufzuwerfen, weshalb bei den früheren Untersuchungen nur eine „innere“ Linie festgestellt wurde. Der Grund mag darin liegen, dass die Intensitäten geringer waren und dass nur diejenigen Linien, welche auf einen mehr intensiven Untergrund fielen (*Br*-Absorptionskante) besonders beobachtbar waren. Das nachträgliche Studium der früher erhaltenen Platten zeigt, dass auch tatsächlich weitere „innere“ Reflexe schwach angedeutet sind.

Apparatur.

Als Röntgenröhre diente das grosse Modell der HADDING-SIEGBAHN-Röhre (Firma Dr. Carl Leiss). Die Ionenröhre wurde dem Elektronentyp vorgezogen wegen der grösseren Reinheit der erzeugten Strahlung. Die DEBYE-SCHERRER-Kammer hatte einen Durchmesser von 114.8 mm (hergestellt von der Firma Dr. Carl Leiss). Bei Verwendung der *Cr*-Strahlung wurde die Röhre mit etwa 15 bis 20 Milliamp. belastet, wobei eine Belichtungsdauer von 9 bis 12 Stunden benötigt wurde. Als Film diente der doppelseitig begossene Röntgenfilm der Eastman Kodac Company.

Das Auftreten der „inneren“ Linien kann nicht auf die üblichen Fehlerquellen zurückgeführt werden. Die Tatsache, dass die Linien von Substanz zu Substanz verschieden sind, schliesst die Möglichkeit, dass die Linien von der Blende oder dem Kollodiumröhrchen herühren, vollständig aus.

Die Auffassung der Absorptionskanten ist unzulässig. Erstens spricht das Ordnungsverhältnis dagegen; zweitens die Tatsache, dass bei Verwendung derselben Wellenlänge bei verschiedenen Präparaten (Paraformaldehyd, α -Polyoxymethylen, γ -Polyoxymethylen, gewöhnliche Darstellung, sowie auch sublimiert) die „inneren“ Linien durchaus verschieden ausfallen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass, obwohl zwischen den Diagrammen geringe Unterschiede bestehen, dieselben in bezug auf die stärksten Linien, und nur diese kommen ja für diese Bestrahlung in Frage, genügend genau übereinstimmen. Bei der Reduzierung auf den kleinen Massstab konnten daher im Falle von Absorptionskanten durchaus keine Unterschiede erwartet werden. Der dritte und besonders entscheidende Punkt ist der, dass bei der

Aufnahme ein und desselben Präparats mit verschiedenen Wellenlängen (*Fe*- und *Cr*-Strahlung) im Falle von Absorptionskanten keine Verschiebung auftreten sollte. Wegen der grossen Übereinstimmung der Hauptdiagramme wurde der Versuch zuerst nur so ausgeführt, dass das δ -Polyoxymethylen mit *Fe*-Strahlung und alle anderen Polyoxymethylene mit *Cr*-Strahlung belichtet wurden. Aus den weiter unten mitgeteilten Werten ist eine Verschiedenheit ausser allem Zweifel ersichtlich. Besonders im Falle des untersuchten α -Polyoxymethylens, welches in bezug auf die „äusseren“ Linien völlig mit dem δ -Polyoxymethylen übereinstimmt, sind die Unterschiede besonders ausgeprägt (die „inneren“ Linien des α -Polyoxymethylens konnten noch nicht genau vermessen werden). Das γ -Polyoxymethylen, sublimiert, wurde zudem ausser mit *Cr*-Strahlung auch mit *Cu*-Strahlung aufgenommen. Dabei ist die im Falle reeller „innerer“ Linien zu erwartende Verschiebung nach innen ausser allem Zweifel in der richtigen Grössenordnung vorhanden. Die genaue Vermessung ist hier naturgemäss erschwert, so dass diese qualitative Mitteilung genügen muss. Von der Deutung der beobachteten Linien als Absorptionskanten muss also sicherlich abgesehen werden.

δ -Polyoxymethylen.

Diese Aufnahmen wurden zuerst vorgenommen und *Fe*-Strahlung verwendet. Die inneren Linien geben folgende Werte (vgl. Fig. 1):

$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2} : 0.0214$	Abweichung in Proz.
4° 53'	0.0851	3.98	0.5
6° 13'	0.1083	5.06	1.2
7° 23'	0.1285	6.00	0.0
8° 35'	0.1492	6.97	0.4
9° 53'	0.1716	8.02	0.2
11° 07'	0.1928	9.01	0.1

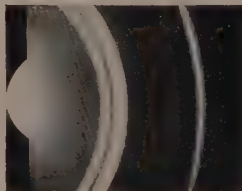


Fig. 1. δ -Polyoxymethylen.
Fe-Strahlung.

Die \sin -Werte stehen also mit vorzüglicher Genauigkeit im Verhältnis 4:5:6:7:8:9; dabei ist zu berücksichtigen, dass die zwei innersten Linien am schwersten zu vermessen sind. Dabei sind auch weitere Ordnungen angedeutet, die aber nicht sicher vermessen werden können. Der Abfall der Intensitäten ist normal. Alle Linien sind nur schwach ausgebildet und die Vermessung ist nicht leicht. Die Vermessung ist stets so vorgenommen worden, dass alle Linien auf einmal

Tabelle 1

Nr.	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2} \cdot 0.798$	Intensitäten	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot 10^4$, beob.
0	13° 02'	0.2258	0.1802	st.	—
1	14° 24'	0.2487	0.1985	sst.	394
2	19° 41'	0.3368	0.2681	m.	—
3	21° 48'	0.3714	0.2964	st.	879
4	25° 33'	0.4318	0.3446	s.—m.	1187
5	27° 45'	0.4656	0.3717	s.—m.	1381
6	29° 06'	0.4863	0.3880	ss.	1505
7	29° 54'	0.4985	0.3978	ss.	1582
8	30° 53'	0.5133	0.4096	m.—st.	1677
9	31° 48'	0.5270	0.4205	ss.	1768
10	33° 18'	0.5490	0.4381	ss.	1919
11	34° 49'	0.5710	0.4557	m.	2076
12	38° 30'	0.6225	0.4968	s.—m.	2468
13	42° 06'	0.6704	0.5350	s.	2862
14	43° 00'	0.6820	0.5442	ss.	2960
15	44° 36'	0.7022	0.5606	ss.	3143
16	45° 51'	0.7155	0.5728	s.	3280
17	48° 24'	0.7478	0.5970	ss.	3564
18	50° 00'	0.7660	0.6116	s.—m.	3740
19	53° 06'	0.7997	0.6381	s.—m.	4071
20	57° 42'	0.8453	0.6745	s.	4549
21	59° 27'	0.8612	0.6872	s.	4722
22	61° 51'	0.8817	0.7036	s.	4950
23	64° 03'	0.8992	0.7175	ss.	5148
24	66° 24'	0.9164	0.7313	ss.	5348
25	68° 54'	0.9330	0.7445	ss.	5542
26	79° 18'	0.9826	0.7840	s.	6147

vermessen wurden und dann erst die Berechnung vorgenommen wurde. Es sind nie einzelne Linien nachträglich wieder vermessen worden, um eine bessere Übereinstimmung zu erzielen. Alle mitgeteilten Resultate entsprechen der ersten Vermessung. In Fällen, wo die anfängliche Vermessung zu unsicher war, wurde einzig durch Wiederholung der Aufnahme mit besser angepasster Expositionsdauer eine Verbesserung erzielt.

Für δ -Polyoxymethylen berechnet sich daher für die 1. Ordnung der Basis mit genügender Genauigkeit: $\sin \frac{\vartheta}{2} = 0.0214$, und der dazu gehörige Netzebenenabstand

$$d = \frac{\lambda_{Fe K\alpha}}{2 \cdot \sin \frac{\vartheta}{2}} = 1.93 : 0.0428 = 45.1 \text{ \AA}.$$

Da die Reflexionen verhältnismässig scharf ausgebildet sind, darf angenommen werden, dass benachbarte Moleküllängen keine wesentliche Rolle spielen.

-Polyoxymethylen.

$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot 10^4$, ber.	Indices	Abweichungen in Proz.
4, 395	β -Linie (200) (110)	0.0; 0.3
5, 885	β -Linie (20, 13) (11, 13)	0.7
37, 1183	(020) (310)	0.0; 0.3
73, 1369	(028) (318)	0.6; 0.9
77, 1473	(02, 10) (31, 10)	1.9; 2.1
76, 1581	(400) (220)	0.4; 0.1
30, 1677, 1673, 1670	(406) (02, 13) (31, 13) (00, 24)	0.2; 0.0; 0.2; 0.4
32, 1762	(408) (228)	0.3
28, 1929	(20, 23) (11, 23)	0.5
36, 2072	(40, 13) (22, 13)	0.5; 0.2
36, 2462	(02, 21) (31, 21)	0.1; 0.2
55, 2860	(40, 21) (22, 21)	0.2; 0.1
48, 2955, 2965	(428) (138) (518)	0.4; 0.2; 0.2
14, 3121, 3110	(42, 11) (13, 11) (51, 11)	1.0; 0.7; 1.1
53, 3260, 3249	(42, 13) (13, 13) (51, 13)	0.8; 0.6; 0.9
46, 3559	(600) (330)	0.5; 0.1
38, 3700	(607) (337)	1.4; 1.1
56, 4048, 4011, 4018, 4038	(60, 13) (33, 13) (42, 21) (15, 21) (51, 21)	0.4; 0.6; 1.5; 1.3; 0.8
37, 4606	(60, 19) (33, 19)	0.8; 1.2
33, 4749, 4706, 4717	(620) (040) (60, 20) (33, 20)	0.2; 0.6; 0.3; 0.1
35, 4919	(048) (628)	0.3; 0.6
16, 5228, 5141, 5124, 5134	(60, 24) (33, 24) (240) (710) (530)	1.3; 1.5; 0.1; 0.5; 0.3
28, 5309, 5319	(248) (718) (538)	0.4; 0.7; 0.5
51, 5541, 5551	(24, 12) (71, 12) (53, 12)	0.3; 0.0; 0.2
79, 6170, 6180	(24, 19) (71, 19) (53, 19)	0.5; 0.4; 0.5

Das gesamte erhaltene Diagramm ist in Tabelle 1 enthalten. Die geschätzten Intensitäten sind dabei ss=sehr schwach, s=schwach, m=mittelstark, st=stark und sst=sehr stark. Der Glanzwinkel ϑ sowie $\sin \frac{\vartheta}{2}$ entsprechen den Werten, wie sie für *Fe*-Strahlung gefunden wurden. Um den Vergleich mit den früher angegebenen Diagrammen zu ermöglichen, sind die \sin -Werte auch auf *Cu*-Strahlung umgerechnet worden, durch Multiplikation mit

$$\lambda_{Cu K\alpha} : \lambda_{Fe K\alpha} = 1.54 : 1.93 = 0.798.$$

Die $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ -Werte gelten ebenfalls für die *Cu*-Strahlung.

Der Vergleich mit dem HENGSTENBERGSchen Diagramm zeigt eine gute Übereinstimmung. Es muss dabei auch berücksichtigt werden, dass einige ganz nach aussen liegende Linien, welche mit *Cu*-Strahlung beobachtbar sind, bei Verwendung grösserer Wellenlängen wegen $\sin \frac{\vartheta}{2} > 1$ nicht auftreten können. Alle Interferenzen

lassen sich mit guter Genauigkeit bei Verwendung eines orthohexagonalen Grundkörpers indizieren. Die Dimensionen des Elementarkörpers sind

$$a = 7.76 \text{ \AA}; \quad b = 4.47 \text{ \AA}, \quad c = 45.1 \text{ \AA}.$$

Die Werte für a und b stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den Werten von HENGSTENBERG überein, c hat natürlich einen ganz verschiedenen Wert. Die quadratische Form wird

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = \frac{\lambda^2}{4a^2} h^2 + \frac{\lambda^2}{4b^2} k^2 + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2 = 0.0098 h^2 + 0.02969 k^2 + 0.00029 l^2;$$

ferner $a:b = 1.736 = \sqrt{3}$ ($\sqrt{3} = 1.732$).

Wie aus der Tabelle 1 entnommen werden kann, ist die Indizierung im wesentlichen mit derjenigen HENGSTENBERGS in Übereinstimmung. Die l -Werte sind natürlich angenähert im Verhältnis der verschiedenen gewählten c -Achsen, nämlich mit $\frac{45.1}{17.35} = 2.6$, multipliziert. Eine wesentliche Abweichung in der Indizierung muss nur in bezug auf die HENGSTENBERGSchen Linien (009) und (00, 18), welche in unserem Falle (00, 24) bzw. (00, 48) werden, vorgenommen werden; darüber wird weiter unten berichtet werden. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ -Werten ist im allgemeinen bedeutend besser als 1%. Die Linien 6, 15 und 16, welche etwas grössere Abweichungen zeigen, sind wohl die β -Linien von 8, 18 und 19.

Da wir also sicher in erster Annäherung den orthohexagonalen, basiszentrierten Elementarkörper annehmen dürfen, lässt sich die Anzahl (n) von Formaldehydgruppen im Elementarkörper feststellen, bei Verwendung der Dichte des ϑ -Polyoxymethylens, welche angenähert $1.48 \frac{g}{cm^3}$ ist. (Bei Schweberversuchen von Polyoxymethylenen in Chloroform von der Dichte $1.48 \frac{g}{cm^3}$ hat sich ergeben, dass es immer einzelne Teile gibt, welche deutlich untersinken, so dass 1.48 wohl einen etwas zu niedrigen Wert darstellt.) Es ist

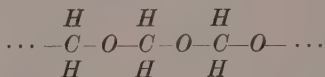
$$n = \frac{1.48 \cdot 0.606 \cdot 7.76 \cdot 4.47 \cdot 45.1}{30} = 46.76.$$

Da die Zelle zweifach primitiv ist, ergibt sich die Anzahl von Formaldehydgruppen pro Kettenmolekül zu 23.38 oder angenähert 24. Der Umstand, dass dieser Wert 2.5% zu niedrig bestimmt wird, kann dadurch erklärt werden, dass einerseits die Dichte wohl etwas zu

niedrig ist, andererseits ist aber das Volumen des Elementarraums nicht genau so wie angegeben, sondern wohl etwas grösser. Es ist nämlich die hexagonale Struktur nur in erster Annäherung vorhanden, es liegt wahrscheinlich monokline pseudo-hexagonale Struktur vor. Der Grad der Pseudohexagonalität ist dabei bei den verschiedenen Polymeren recht verschieden; beim vorliegenden ϑ -Polyoxymethylen ist er recht hoch.

In allen Diagrammen ist der Reflex von $\sin \frac{\vartheta}{2} = 0.1985$ relativ breit; die Verbreitung kann dabei nicht allein durch die grosse Intensität erklärt werden. Für die angegebene orthohexagonale Indizierung ist dieser Reflex herrührend von (200) und (110), wobei beide Reflexe genau zusammenfallen müssen. Die Verbreitung ist ein Anzeichen dafür, dass dies nicht ganz genau zutrifft. Tatsächlich lässt sich beim δ -Polyoxymethylen gerade der Beginn einer Aufspaltung erkennen; beim γ -Polyoxymethylen dagegen ist die Aufspaltung ganz deutlich (vgl. Fig. 2 und Tabellen). Dabei sind beim γ -Polyoxymethylen sowie beim Paraformaldehyd auch weiter aussen liegende Reflexe stark verbreitet oder aufgespalten. Es ist also im allgemeinen nur pseudo-hexagonale Symmetrie vorhanden; genau hexagonale Symmetrie dürfte ein ganz besonderer Spezialfall darstellen. Dadurch ist aber die Abweichung vom Wert 24 genügend erklärt. (Es muss auch berücksichtigt werden, dass bei dieser Berechnung von der Endgruppe völlig abgesehen wird.)

Eine weitere Prüfung dieses Wertes ergibt sich folgendermassen: Sind 24 Formaldehydgruppen in einer Kette vorhanden, so muss erwartet werden, dass die 24. Ordnung mit relativ grosser Intensität auftritt. Dies trifft genau zu im Falle von *Fe*-Strahlung für die starke Linie, $\sin \frac{\vartheta}{2} = 0.5133$ (für *Cu*-Strahlung $\sin \frac{\vartheta}{2} = 0.4096$). Es ist $0.5133 : 24 = 0.0214$, was genau mit dem aus der inneren Linie erschlossenen Wert übereinstimmt. Wegen der kettenförmigen Anordnung



und des nahezu gleichen Reflexionsvermögens von Kohlenstoff und Sauerstoff, muss auch die 48. Ordnung mit relativ grosser Intensität erwartet werden. Dies ist wiederum erfüllt. Bei Verwendung von *Fe*-Strahlung kann dieser Wert nicht beobachtet werden. Ich ent-

nehme ihn daher dem HENGSTENBERGSchen Diagramm und rechne auf Eisen um. Die fragliche Linie ist mittelstark und hat $\sin \frac{\vartheta}{2} = 0.821$, $0.821 : 48 = 0.0171$. Für *Fe*-Strahlung umgerechnet ergibt sich $0.0171 \cdot \frac{1.93}{1.54} = 0.0214$, was wiederum eine vorzügliche Übereinstimmung darstellt.

HENGSTENBERG fand bei den Diacetaten beim Übergang von einem Diacetat zum nächsthöheren einen Zuwachs von etwa 1.9 Å. Dies muss daher die ungefähre Länge sein, welche ein Formaldehydmolekül in der Kette beansprucht. Für ϑ -Polyoxymethylen berechnet sich der Wert zu $45.1 \text{ Å} : 24 = 1.88 \text{ Å}$, was eine gute Übereinstimmung darstellt, da naturgemäss der bei den Diacetaten ermittelte Wert 1.9 etwas unsicher ist.

Es ergibt sich daher überzeugend, dass im Diagramm des vorliegenden ϑ -Polyoxymethylens „innere“ Linien vorhanden sind, aus denen sich in einfacher Weise die Kettenlänge des Moleküls, sowie der Polymerisationsgrad feststellen lassen. Die Formel wird $(CH_2O)_{24}$, wobei von den Restgruppen vorläufig abgesehen wird. Überraschend ist dabei, dass benachbarte Molekülgrössen keine Rolle spielen, was bedeutet, dass die Hochpolymeren viel einheitlicher gebaut sein können als gewöhnlich angenommen wird. Auch ist bemerkenswert, dass die „inneren“ Linien beobachtet werden können, ohne dass die Kristallite parallel orientiert sind.

γ -Polyoxymethylen, sublimiert.

Auch in diesem Präparat sind die Kristallite beliebig orientiert. Die „inneren“ Linien sind etwas weniger scharf ausgebildet. Bei Verwendung von *Cr*-Strahlung ergab sich (vgl. Fig. 2):

$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2} : 0.02016$	$\sin \frac{\vartheta}{2} : 0.01008$	Abweichung in Proz.
6° 21'	0.1106	5.48	10.97	0.3
7° 30'	0.1305	6.48	12.95	0.4
8° 42'	0.1513	7.50	15.01	0.1
9° 48'	0.1702	8.44	16.88	0.7

Weitere ungerade Ordnungen sind angedeutet. Die \sin -Werte verhalten sich also genau wie 11:13:15:17. Bei so geringer Anzahl hoher Ordnungen ist natürlich die Bestimmung nicht so sicher, doch ist die Übereinstimmung so gut, dass man die Bestimmung wohl im

wesentlichen als genügend gesichert ansehen darf. Der Intensitätenabfall innerhalb der ungeraden Ordnungen ist normal, doch ist die 15. Ordnung etwas schwächer ausgebildet. Die geraden Ordnungen sind nicht vorhanden. Die 1. Ordnung besitzt daher $\sin \frac{\vartheta}{2} = 0.0101$; der zugehörige Netzebenenabstand ist

$$d = \lambda_{Cr K\alpha} : 2 \cdot 0.0101 = 2.29 \text{ \AA} : 0.0202 = 113.4 \text{ \AA}.$$

Nimmt man an, dass die Längsachse der Moleküle den gleichen Winkel mit der a - b -Ebene bildet wie im Falle von δ -Polyoxymethylen (also ungefähr senkrecht auf der Basis steht; weiter unten bewiesen), so muss per CH_2O -Gruppe wiederum angenähert die beim δ -Polyoxymethylen gefundene Länge von etwa 1.88 \AA gefunden werden. In diesem Falle wird das Kettenmolekül 60 Formaldehydwerte enthalten, da $113.4 \text{ \AA} : 60 = 1.89 \text{ \AA}$



Fig 2. γ -Polyoxymethylen.
Cr-Strahlung.

Tabelle 2. γ -Polyoxymethylen, sublimiert.

Nr.	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2} \cdot 0.672 = \sin \frac{\vartheta'}{2}$	$\sin^2 \frac{\vartheta'}{2}$	Intensitäten
0	$15^\circ 18'$	0.2639	0.1773	— β	m.—st.
1	$15^\circ 46'$	0.2717	0.1826	— β	m.—st.
2	$16^\circ 49'$	0.2893	0.1944	0.0387	sst.
3	$17^\circ 21'$	0.2982	0.2004	0.0402	sst.
4	$23^\circ 33'$	0.3996	0.2685	0.0718 β	m.
5	$26^\circ 07'$	0.4402	0.2958	0.0875	st.
6	$27^\circ 45'$	0.4656	0.3129	0.0979	ss
7	$30^\circ 48'$	0.5120	0.3441	0.1184	s.—m.
8	$33^\circ 18'$	0.5490	0.3689	0.1360	m.
9	$35^\circ 21'$	0.5786	0.3888	0.1512	ss.
10	$36^\circ 18'$	0.5920	0.3978	0.1582	ss.
11	$37^\circ 24'$	0.6074	0.4082	0.1666	st.
12	$40^\circ 27'$	0.6488	0.4360	0.1900	ss.
13	$41^\circ 24'$	0.6613	0.4444	0.1975	ss.
14	$42^\circ 24'$	0.6743	0.4531	0.2053	m.
15	$46^\circ 21'$	0.7236	0.4863	0.2363	ss.
16	$47^\circ 27'$	0.7367	0.4951	0.2450	s.
17	$51^\circ 42'$	0.7848	0.5273	0.2780	ss.
18	$52^\circ 33'$	0.7939	0.5335	0.2846	s.
19	$54^\circ 00'$	0.8090	0.5436	0.2955	ss.
20	$55^\circ 45'$	0.8266	0.5554	0.3086	ss.
21	$57^\circ 57'$	0.8476	0.5696	0.3244	s.
22	$62^\circ 00'$	0.8830	0.5934	0.3521	ss., breit
23	$65^\circ 06'$	0.9070	0.6095	0.3715	s.—m.
24	$70^\circ 51'$	0.9447	0.6348	0.4029	s.—m., breit
25	$79^\circ 09'$	0.9821	0.6600	0.4356	ss., breit

ist. Bei diesem Polyoxymethylen macht sich nun die nur pseudo-hexagonale Symmetrie ausser allem Zweifel bemerkbar. Die ursprüngliche breite Linie (200) = (110) ist deutlich in zwei Komponenten aufgespalten (bei Verwendung von *Cu*-Strahlung bereits nicht mehr feststellbar) (vgl. Tabelle 2, sowie Fig. 2 und 4). Die weiteren vorhandenen Aufspaltungen und Verbreiterungen können leicht der Tabelle 2 entnommen werden. Die scharfe Aufspaltung der ursprünglichen zweiten Linie von $\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0.1985$ (für *Cu*-Strahlung) kann nun dazu verwendet werden, etwas über das vorliegende Kristallsystem auszusagen. Im angenähert hexagonalen Fall wird diese Linie erfolgreich als (200) = (110) indiziert. Bei der Aufspaltung weiss man nicht ohne weiteres, welche Linie als (200) und welche als (110) anzusehen ist. Doch existieren naturgemäss nur zwei Möglichkeiten der Zuordnungen. Für eine gegebene Wahl des Kristallsystems hängt die Zuordnung davon ab, wie erfolgreich das ganze Diagramm indiziert werden kann. Macht man die zunächst am nächsten liegende Annahme rhombischer Symmetrie, so ergibt sich, dass für keinen der zwei Fälle für einige wichtigste Ebenen (*hko*) völlig befriedigende Zuordnung möglich ist.

Wählt man die Linie Nr. 2 als (110) und die Linie Nr. 3 als (200), so ist die quadratische Form für Ebenen (*hko*)

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = (100.4 h^2 + 277.5 k^2) 10^{-4}.$$

Form	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berechnet	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ beobachtet
(020)	0.1110	0.1184
(310)	0.1181	0.1184
(400)	0.1606	0.1582
(220)	0.1511	0.1512
(130)	0.2598	0.2450
(600)	0.3614	0.3521
(330)	0.3401	0.3521
(420)	0.2716	0.2780
(510)	0.2787	0.2780

Wählt man die zweite Linie als (200) und die dritte Linie als (110), so wird die quadratische Form für Ebenen (*hko*)

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = (94.5 h^2 + 307.1 k^2) 10^{-4}.$$

Form	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berechnet	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ beobachtet
(020)	0.1228	0.1184
(310)	0.1157	0.1184
(400)	0.1512	0.1512
(220)	0.1606	0.1582
(130)	0.2858	0.2846
(600)	0.3402	0.3521
(330)	0.3614	0.3521
(420)	0.2740	0.2780
(510)	0.2669	0.2780

Es können daher a und b nicht genau aufeinander senkrecht stehen und die Kristallklasse kann nicht rhombisch sein, sondern ist höchstens monoklin. Es fragt sich nun, ob zwischen triklin und monoklin entschieden werden kann.

In den höchst symmetrischen Fällen muss die c -Achse sicher angenähert senkrecht auf der Basis stehen. Wir haben dort also einen Reflex der Basis festgestellt, deren zugehöriger Identitätsabstand gleich der Länge eines Formaldehydmoleküls ist. Bei analoger Bauart der Ketten (was wohl im wesentlichen ruhig angenommen werden darf) müsste sich aber dieser Identitätsabstand bei eintretender Neigung der Molekülachse gegen die Basis verkürzen, $\sin \frac{\vartheta}{2}$ müsste grösser werden. Der Vergleich der Diagramme zeigt aber, dass die fragliche Reflexion $\sin \frac{\vartheta}{2} = 0.4096$ nur geringfügigen Änderungen unterworfen ist (innerhalb der Fehlergrenzen). Es wird für γ -Polyoxymethylen $\sin \frac{\vartheta}{2} = 0.4082$ aus dem mit Cr -Strahlung aufgenommenen Film, und $\sin \frac{\vartheta}{2} = 0.4099$ aus der Aufnahme mit Cu -Strahlung.

Diese Linie muss daher nach dem früher Gesagten die 60. Ordnung der Basis darstellen. Für Cr -Strahlung ergibt sich der $\sin \frac{\vartheta}{2}$ der 1. Ordnung als $\sin \frac{\vartheta}{2} = 0.6074 : 60 = 0.01012 = 0.0101$, was innerhalb der Fehlergrenzen mit dem aus den inneren Linien ermittelten Wert $\sin \frac{\vartheta}{2} = 0.01008 = 0.0101$ übereinstimmt. Die Länge für eine CH_2O -Gruppe wird $2.29 \text{ \AA} : 2 \cdot 0.6074 = 1.89 \text{ \AA}$ (aus den inneren Linien berechnet 1.89 \AA), was innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Wert für ϑ -Polyoxymethylen (1.88 \AA) übereinstimmt.

Bei Verwendung von *Cu*-Strahlung tritt aussen mit verstärkter Intensität ein Reflex auf, welcher als die 120. Ordnung der Basis aufgefasst werden muss (in Analogie zur 48. Ordnung beim δ -Polyoxymethylen). Es ist $\sin \frac{\theta}{2} = 0.8228$, was im Bereich der Fehlergrenzen das doppelte der 60. Ordnung darstellt.

Es darf daher geschlossen werden, dass das vorliegende γ -Polyoxymethylen dem monoklinen System angehört und pseudohexagonal ist. Ob die anderen pseudohexagonalen Modifikationen ebenfalls monoklin sind, oder ob auch rhombische Symmetrie vorliegen kann (trikline Symmetrie ist wohl auszuschliessen, da, soweit bis jetzt erkannt werden kann, die *c*-Achse senkrecht auf der Basis steht; vgl. auch den weiter unten behandelten Fall des Paraformaldehyds), kann natürlich vorläufig noch nicht entschieden werden.

Es ergibt sich daher zusammenfassend in überzeugender Weise, dass das vorliegende γ -Polyoxymethylen aus langen Kettenmolekülen besteht, welche 60 CH_2O -Gruppen enthalten. Die Interferenzen, welche von der Basis herrühren, sind relativ scharf, so dass angenommen werden darf, dass auch in diesem Fall benachbarten Kettenlängen keine wesentliche Bedeutung zukommt. Auch in diesem Fall ist von den von STAUDINGER postulierten Endgruppen vorläufig abgesehen worden.

Paraformaldehyd.

Das Präparat (Eastman Organic Chemicals) ergibt im Röntgendiagramm deutliche Verbreiterung und Aufspaltung gewisser Linien (vgl. Tabelle 3 sowie Fig. 5) und ist daher ebenfalls nur als pseudo-hexagonal anzusehen. Dabei ist das Diagramm aber prinzipiell von demjenigen des besprochenen γ -Polyoxymethylen verschieden. Das zeigt sich, indem die oft besprochene innere stärkste Linie nur verbreitert ist (Aufspaltung im Fall von γ -Produkt), während aber gewisse äussere Linien des γ -Polyoxymethylens beim Paraformaldehyddiagramm ganz beträchtlich verbreitert sind (vgl. Fig. 4 und 5). Der Typ der Hexagonalität ist hier also sicherlich etwas verschieden. Es ist damit auch die frühere Auffassung der Identität der Diagramme der Polyoxymethylene, wobei von den inneren Reflexen der Basis abgesehen sei, widerlegt. Die besprochenen Diagramme des δ -, γ - und Parapolyoxymethylens sind deutlich voneinander verschieden.

Tabelle 3. Paraformaldehyd.

Nr.	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2} \cdot 0.672 = \sin \frac{\vartheta'}{2}$	$\sin^2 \frac{\vartheta'}{2}$	Intensitäten
0	15° 42'	0.2706	0.1818	0.0330	st.
1	17° 21'	0.2982	0.2004	0.0401	sst.
2	22° 09'	0.3770	0.2533	0.0642	ss.
3	23° 42'	0.4020	0.2701	0.0729	m.
4	24° 45'	0.4187	0.2714	0.0735	ss.
5	26° 10'	0.4410	0.2964	0.0819	st.
6	26° 27'	0.4454	0.2993	0.0896	ss.
7	31° 00'	0.5150	0.3461	0.1198	s.—m.
8	33° 42'	0.5548	0.3728	0.1384	s., breit
9	35° 18'	0.5779	0.3883	0.1510	ss.
10	37° 42'	0.6115	0.4109	0.1688	m.—st., breit
11	40° 36'	0.6508	0.4373	0.1912	ss.
12	42° 09'	0.6711	0.4510	0.2034	ss.
13	42° 48'	0.6794	0.4566	0.2082	s.—m., breit
14	43° 45'	0.6915	0.4647	0.2160	ss.
15	45° 33'	0.7139	0.4792	0.2301	ss.
16	47° 33'	0.7379	0.4959	0.2459	s.
17	50° 12'	0.7683	0.5163	0.2666	ss.
18	54° 30'	0.8141	0.5471	0.2993	ss.
19	55° 48'	0.8271	0.5558	0.3090	ss.
20	58° 12'	0.8499	0.5711	0.3261	s.
21	62° 54'	0.8902	0.5982	0.3578	ss.
22	67° 15'	0.9222	0.6197	0.3841	ss., breit
23	71° 42'	0.9494	0.6380	0.4070	s., "
24	75° 15'	0.9671	0.6499	0.4223	ss., "
25	81° 45'	0.9897	0.6651	0.4424	s., "

Da der Paraformaldehyd einen beträchtlichen Prozentsatz Wasser besitzt, wurde vermutet, dass vielleicht dieses an der Deformation schuld sei. Mehrtägiges Trocknen des Produkts im Vakuumexsiccator mit Ölpumpenvakuum zeigte keinen Unterschied im Diagramm, obschon die Dichte des Produkts wesentlich gesteigert wurde. Es darf daher wohl angenommen werden, dass der Wassergehalt keine massgebende Rolle bei der Deformation der Kristallsymmetrie spielt.

Auch dieses Diagramm ergab charakteristische „innere“ Linien. Bei Verwendung von Cr-Strahlung wurde gefunden (vgl. Fig. 3):

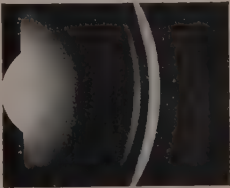


Fig. 3. Paraformaldehyd. Cr-Strahlung.

$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2} : 0.01889$	Abweichung in Proz.
6° 30'	0.1132	5.99	0.2
7° 36'	0.1323	7.00	0.0
8° 37'	0.1498	7.93	0.9
9° 48'	0.1702	9.01	0.1

Auch hier sind weitere Ordnungen angedeutet. Die \sin -Werte verhalten sich genau wie 6:7:8:9. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die 8. Ordnung abnormal schwach ist, so dass für diese Linie die Genauigkeit geringer ist. Die anderen Ordnungen deuten normalen Intensitätsabfall an.

Unter der früheren Annahme, dass die c -Achse senkrecht auf der Basis stehe, berechnet sich die Länge des Moleküls zu

$$d = \frac{2.29}{2 \cdot 0.0189} = 60.6 \text{ \AA}.$$

Das Molekül enthält daher 32 Formaldehydgruppen

$$60.6 \text{ \AA} : 32 = 1.89 \text{ \AA}.$$



Fig. 4. γ -Polyoxymethylen. Cr -Strahlung.

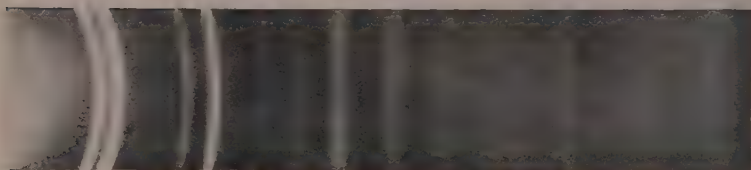


Fig. 5. Paraformaldehyd. Cr -Strahlung.

Dabei ist die gefundene Länge für eine CH_2O -Gruppe genau gleich wie im Falle des γ -Polyoxymethylens.

Die früher gegebene Prüfung für die Frage, ob die c -Achse genügend genau senkrecht auf der Basis stehe, ist hier unsicher, da der in Frage kommende Reflex verbreitert ist. Für die innere Partie des Reflexionsringes (aufgefasst als Überlagerung zweier Ringe) ergibt sich $\frac{\theta}{2} = 37^\circ 24'$ (für Cr -Strahlung), was genau mit dem für das γ -Polyoxymethylen erhaltenen Wert übereinstimmt. Aus dem äusseren Ring wird dagegen $\frac{\theta}{2}$ zu $37^\circ 57'$ geschätzt, wozu ein d -Wert von 1.86 \AA gehört. Wäre dies der Wert, der einer CH_2O -Gruppe entspräche, so

müsste die Moleküllänge durch diese Zahl teilbar sein; es ist aber $60.6 : 1.86 = 32.58$, so dass die erste Annahme wohl die vernünftiger ist.

Wir dürfen daher schliessen, dass der Paraformaldehyd aus 32 CH_2O -Gruppen aufgebaut ist und dass das Kettenmolekül wiederum angenähert senkrecht auf der Basis steht.

Da beim γ -Polyoxymethylen nur die ungeraden Ordnungen auftreten, fragt es sich, ob vielleicht beim δ -Polyoxymethylen und beim Paraformaldehyd nur die geraden Ordnungen auftreten sollten. Es müssten dann die angegebenen Ordnungen mit 2 multipliziert werden, wobei natürlich auch die doppelte Länge für die Moleküle, sowie doppelt so hoher Polymerisationsgrad resultieren würden. Diese Frage lässt sich naturgemäss nicht eindeutig erledigen, doch kann aus Analogiegründen geschlossen werden, dass die fraglichen Grössen wohl den angegebenen Werten entsprechen müssen. Eine genaue Berechnung wäre möglich, sobald die Koordinaten aller Atome eindeutig festgestellt wären. Es liesse sich dann die Intensität für alle Ordnungen angeben. Dies ist aber vorläufig ausgeschlossen. Wir wissen lediglich mit Sicherheit, dass die $\text{CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--O}$ -Kette nicht geradlinig sein kann, da die experimentell gefundene Länge von 1.88 bis 1.89 Å für eine C--O -Gruppe sicherlich wesentlich kleiner ist als die aus den Atomradien von C und O berechnete Summe. Wir müssen daher eine zickzackförmige Anordnung der C--O--C--O -Ketten längs der *c*-Achse annehmen.

Im analogen Falle der höheren Fettsäuren¹⁾ hat es sich gezeigt, dass für Palmitinsäure bis zu der 9. Ordnung die ungeraden Ordnungen stärker auftreten, in den höheren Ordnungen dagegen sind die geraden Ordnungen mit grösserer Intensität vorhanden.

Aus Analogiegründen dürften wir auch im Falle der Polyoxymethylenketten erwarten, dass in gewissen Ordnungsbereichen die ungeraden und die geraden Ordnungen der Basis verschieden geschwächt werden.

Im Falle des γ -Polyoxymethylens ergibt sich mit Sicherheit, dass im Bereich der 11. bis 17. Ordnung nur die ungeraden Ordnungen stark vorhanden sind. Wir würden nicht erwarten, dass andere analog gebaute Modifikationen von angenähert gleicher Kettenlänge im selben Bereich die geraden Ordnungen ausschliesslich ausgebildet hätten, denn das würde eine total verschiedene Gruppierung in der *c*-Achse

¹⁾ PRINS und COSTER, Nature 118, 83. 1926.

nötig machen. Multiplizieren wir aber die Werte für δ -Polyoxymethylen bzw. Paraformaldehyd mit 2, so erhalten wir die 8. bis 18. bzw. 12. bis 18. Ordnung, also im selben Bereich der Ordnungen nur die geraden Ordnungen, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Molekülgrösse von derselben Grössenordnung wäre. Dies ist durchaus unwahrscheinlich, so dass den angegebenen Werten wohl die grössere Wahrscheinlichkeit zugeschrieben werden muss.

Das Auftreten relativ scharfer innerer Ringe in den beschriebenen Fällen macht es notwendig, anzunehmen, dass auch im Falle Hochpolymerer Moleküle gleicher Länge zusammen kristallisieren können. Dieser Befund widerlegt die von HENGSTENBERG vertretene Auffassung, dass hochpolymere Formaldehydderivate Gitter bilden, in welchen man die Moleküle mit den Mitteln der Röntgenuntersuchung nicht nachweisen kann, und welche sich kristallographisch als Gitter des CH_2O allein auffassen lassen, wobei die Endgruppen einzig als Gitterstörungen beliebig verteilt sein würden.

Man muss aber in diesen Fällen nicht nur annehmen, dass Moleküle gleicher Länge zusammen zu einer Micelle kristallisieren, sondern auch, dass zwischen den einzelnen Micellen kaum Unterschiede in bezug auf die Moleküllängen bestehen. Die vorliegenden Produkte müssen relativ einheitlich sein.

γ -Polyoxymethylen, gewöhnliche Darstellung.

Die „inneren“ Linien sind in diesem Falle etwas verbreitert, so dass genaue Vermessung noch nicht möglich war. Unter dem Mikroskop erscheint das Produkt aus zwei Anteilen, einem amorph aussehenden Teil und einem in „hexagonalen“ Tafeln kristallisierenden Anteil. Es ist noch nicht entschieden worden, ob beide Anteile sich durch verschiedene Moleküllängen unterscheiden.

α -Polyoxymethylen.

Auch hier ist die Vermessung vorläufig noch nicht mit genügender Genauigkeit möglich gewesen, doch scheint die Kettenlänge derjenigen des Paraformaldehyds zu entsprechen.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen nun die Möglichkeit, die auf chemischem Wege festgestellten Polymerisationsgrade zu prüfen. Da die chemische Bestimmung vom Vorhandensein von Restgruppen abhängig ist, kann bei Übereinstimmung zwischen den beiden Methoden die Auffassung der Restgruppen als gesichert angesehen werden. Zeigt

sich keine Übereinstimmung, so müssen die Restgruppen als Verunreinigungen aufgefasst werden. Derartige Bestimmungen sollen sobald als möglich in Angriff genommen werden.

Die vorliegenden Resultate sind noch nicht genügend, um eine Entscheidung zu treffen. Der Größenordnung nach sind die Ergebnisse allerdings im wesentlichen mit STAUDINGERS Auffassungen im Einklang. Doch ist beachtenswert, dass der untersuchte Paraformaldehyd einen höheren Polymerisationsgrad als das δ -Polyoxymethylen besitzt, was sicherlich der gewöhnlichen Auffassung widerspricht.

Im Falle, dass den Restgruppen nicht die bis jetzt angenommene Bedeutung zukommen sollte, wäre natürlich eine Ringbildung die natürlichste Auffassung. Die bisherigen röntgenometrischen Resultate könnten dies ganz zwanglos ergeben. Sind dagegen Restgruppen vorhanden, so müssen diese, nach den mitgeteilten Ergebnissen, ein ganzes Vielfaches der Länge einer Formaldehydgruppe besitzen. Dies ist, obschon möglich, vielleicht etwas weniger den Erwartungen entsprechend. Im Falle von Ringbildung würden sich zwei Polyoxymethylenketten, die parallel gelagert sind, an den Enden gegenseitig absättigen. Diese Möglichkeit ist bereits von STAUDINGER¹⁾ erwähnt worden. Röntgenometrisch wäre dann die Elementarzelle nicht eigentlich basiszentriert. Der Polymerisationsgrad würde dann natürlich das Doppelte der angegebenen Werte werden.

Es ist noch interessant, die von HENGSTENBERG beobachteten Identitätsperioden in der c -Achse mit den vorliegenden zu vergleichen. Da das von HENGSTENBERG untersuchte Präparat nahezu vollkommen hexagonal war, muss zum Vergleich das δ -Polyoxymethylen verwendet werden, welches ebenfalls die höchste Symmetrie aufweist.

Die Übereinstimmung des Wertes 5.7 \AA ist natürlich gegeben, da dieser das Dreifache der übereinstimmenden Formaldehydgruppe darstellt. Die andere starke und auf 1% genau bestimmte Periode beträgt 3.47 bis 3.50 \AA . Unsere c -Achse ist $45.1 \text{ \AA} = 13 \cdot 3.47 \text{ \AA}$, was eine vorzügliche Übereinstimmung ist. Die dritte von HENGSTENBERG festgestellte Periode ist schwach ausgebildet und dürfte daher eine fragliche Genauigkeit besitzen. Tatsächlich ist nach unseren Bestimmungen der Wert entweder 4.1 oder 4.5 \AA , während HENGSTENBERG 4.3 annimmt, was einer Abweichung von 4.7% gleichkommt.

¹⁾ STAUDINGER, Ann. **474**, 258. 1929.

Zusammenfassung.

1. Der Polymerisationsgrad einiger Polyoxymethylene wird röntgenometrisch mit grosser Sicherheit bestimmt.

2. Die bisher untersuchten Präparate der einzelnen Modifikationen geben folgende Resultate (dabei ist von den Restgruppen vorläufig abgesehen worden): Die Polyoxymethylene stellen lange Ketten dar; der Paraformaldehyd besteht aus 32 Formaldehydgruppen, das γ -Polyoxymethylen aus 60, und das δ -Polyoxymethylen aus 24; die Länge einer Formaldehydgruppe ist 1.88 bis 1.89 Å.

3. Die Bestimmungen sind auf dem Vorhandensein mehrerer Ordnungen der Basis begründet.

4. Es ist erwiesen, dass auch im Falle hochpolymerer Körper Moleküle gleicher Länge den Kristall aufbauen können.

5. Abgesehen von den Reflexen der Basis, zeigen die Röntgendiagramme der verschiedenen Modifikationen auch weitere deutliche Unterschiede, wodurch die angenommene Identität der Diagramme widerlegt ist. Im besonderen ist erwiesen, dass die Kristalle im allgemeinen nicht hexagonal, sondern nur pseudohexagonal sind.

Baltimore, Maryland, Department of Chemistry.
The Johns Hopkins University.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Der Einfluss der Trocknung auf die Photolyse des Kohlendioxyds.

Von

Alfred Coehn und Theodor Spitta.

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 7. 30.)

Für die Zerlegung des Kohlendioxyds im ultravioletten Licht lässt sich ein Optimum des Feuchtigkeitsgehaltes angeben, bei dem (unter 300 mm Quecksilber) die Photolyse etwa 20 % beträgt. Durch einen Feuchtigkeitsgehalt wenig oberhalb oder unterhalb dieses Optimums wird die Photolyse bis zur Unmerklichkeit herabgesetzt.

I. Das Problem.

Der Einfluss der Trocknung auf den Ablauf chemischer Vorgänge ist — wenn er überhaupt nachgewiesen werden konnte — stets in dem Sinne gefunden worden, dass die Geschwindigkeit des Vorgangs mit zunehmender Trocknung abnimmt; in zahlreichen Fällen bis unter die Grenze der Wahrnehmbarkeit. Dabei zeigte sich, dass der Trocknungsgrad, welcher die praktisch vollständige Reaktionshemmung herbeiführt, individuell ist, d. h. von der Art des reagierenden Systems abhängt. Daher lässt ein Ausbleiben der Reaktionsverzögerung durch Trocknung noch immer die Möglichkeit offen, dass in dem betreffenden Falle die Trocknung nicht weit genug getrieben ist.

Eine sehr auffallende Ausnahme in dieser Erscheinungsgruppe bildet das Verhalten des Kohlendioxyds. COEHN und SIEPER¹⁾ haben in eingehender Untersuchung gezeigt, dass sehr langsam über Phosphorpentoxyd geleitetes Kohlendioxyd im unzerlegten Ultraviolett von $\lambda < 254 \text{ m}\mu$ in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerlegt wird. Es stellt sich dabei ein stationärer, auch von der anderen Seite her erreichbarer Endzustand ein, der für Atmosphärendruck bei 18 % Zersetzung liegt und für einen Druck von 45 mm Hg auf 30 % Zersetzung ansteigt. Enthält aber das Gas geringe Spuren von Feuchtigkeit, so beträgt bei Atmosphärendruck die Zersetzung im schliesslich erreichten Endzustand nur 0.1 %.

Es lag nahe, die Deutung dieses besonderen Verhaltens der photochemischen Kohlendioxydzerlegung darin zu suchen, dass die Gegenreaktion $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ durch die Trocknung gehemmt wird.

¹⁾ A. COEHN und G. SIEPER, Z. physikal. Ch. 91, 347. 1916.

Gerade diese Verzögerung ist für den rein thermischen Vorgang der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. COEHN und TRAMM¹⁾ konnten aber die Unhaltbarkeit dieser Erklärung erweisen, indem sie zeigten, dass die Geschwindigkeit, mit der Kohlenoxyd und Sauerstoff im ultravioletten Licht sich vereinigen, sich nicht ändert, wie weit auch die Trocknung getrieben wird. Die Verschiebung des „photochemischen Gleichgewichts“ durch Trocknung in dem Sinne weitergehender Zerlegung beruht also nicht auf einer Herabsetzung der Geschwindigkeit der Gegenreaktion, das ist des Bildungsvorganges.

Eine chemische Einwirkung des Wasserdampfes bei der Ultraviolettbestrahlung feuchten Kohlendioxyds, die zur Deutung hätte herangezogen werden können, war nicht festzustellen. Weder Formaldehyd noch Ameisensäure konnten bei der Bestrahlung nachgewiesen werden.

Nun ist aber bei allen diesen Versuchen über den Einfluss der Trocknung auf die photochemische Zersetzung des Kohlendioxyds die Trocknung immer nur mit Hilfe von Phosphorpentoxyd bewirkt worden. Die Möglichkeit, dass dadurch unkontrollierbare Verunreinigungen in das System gekommen wären, die die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen, hatte bei den dieser Arbeit vorausgegangenen Untersuchungen über den Einfluss des Wasserdampfes auf photochemische Vorgänge dazu geführt, die Trocknung unter Ausschluss von Phosphorpentoxyd durch Auskühlen zu bewirken. Diese Methode unter Anwendung flüssiger Luft kann indessen beim Kohlendioxyd wegen seiner Kondensierbarkeit nicht zu der sonst erreichten Erniedrigung des Wasserdampfdrucks führen.

Die Feststellung aber, dass Kohlenoxyd und Sauerstoff auch bei der schärfsten möglichen Trocknung im ultravioletten Licht noch mit unverminderter Geschwindigkeit sich zu Kohlendioxyd vereinigen, gab einen Weg zur Herstellung von reinem und trockenem Kohlendioxyd. Ein ungefähr äquivalentes Gemisch der beiden Ausgangsgase wurde durch längeres Auskühlen mit flüssiger Luft auf einen Trocknungsgrad gebracht, der bei dem Wasserstoff-Chlorgemisch ausreicht, die Vereinigung im sichtbaren Licht zu verhindern. Das daraus durch Ultraviolettbestrahlung erhaltene Kohlendioxyd wurde von den Restgasen befreit und dann wieder bestrahlt. War dieses Kohlendioxyd durch die Art seiner Herstellung bezüglich Reinheit und Trockenheit

¹⁾ A. COEHN und H. TRAMM, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 458. 1923.

nur quantitativ über das in der früheren Untersuchung verwandte hinausgeführt, insbesondere nur weitergehend getrocknet, so durfte ein weiteres Ansteigen der Dissoziation im Licht erwartet werden. Das Problem der vorliegenden Arbeit: Eine Deutung für das anomale Verhalten des Kohlendioxyds gegenüber der Feuchtigkeit zu finden — führt also zu der Prüfung, ob das anomale Verhalten auch bei Kohlendioxyd von der höchsten erreichbaren Reinheit und bis zu extremen Trocknungsgraden erhalten bleibt und damit zu der Untersuchung, wie weit bei der höchsten erreichbaren Trocknung die Dissoziation des Kohlendioxyds im ultravioletten Licht sich steigern lässt.

II. Darstellung und Belichtung von sehr reinem, sehr trockenem Kohlendioxyd.

Die Apparatur (Fig. 1) bestand aus drei Teilen, demjenigen, der zur Darstellung der reinen Ausgangsgase (Kohlenmonoxyd und Sauerstoff) diente, dem aus drei U-Rohren, U_1 , U_2 , U_3 , bestehenden Trocken-

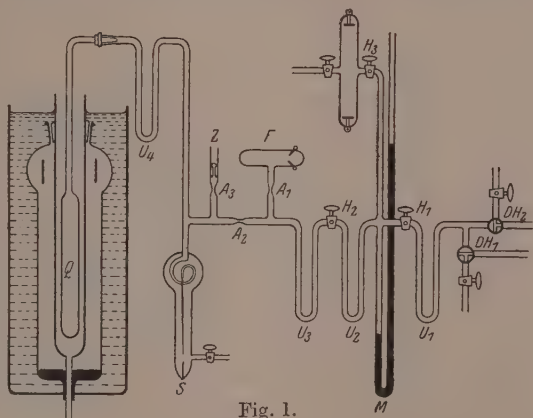


Fig. 1.

apparat und dem eigentlichen Reaktionsgefäß, einem Quarzrohr Q von ungefähr 60 cm^3 Inhalt, nebst Glasspiralmanometer S und U-Rohr U_4 . Das Quarzrohr Q war durch einen mit Quecksilber gedichteten Schliff an die Glasapparatur angesetzt. Die Belichtung sollte in dem nach Möglichkeit homogenen Lichtfelde einer Quarzquecksilberlampe mit innen gelegenen Reaktionsraum erfolgen.

Zuerst wurde der Trocknungsteil und der Reaktionsteil mit Hilfe einer dreistufigen Quecksilberdiffusionspumpe evakuiert. Mit Er-

hitzen und Pumpen wurde solange fortgefahren, bis bei abgestellter Pumpe das am Entladerohr kontrollierte Vakuum bei neuem Erhitzen nicht mehr zurückging. Dann wurde die Apparatur für 24 Stunden sich selbst überlassen und noch einige Male sorgfältig erhitzt. Das Herstellen des Hochvakuums dauerte gewöhnlich 6 bis 8 Tage.

Der Sauerstoff wurde elektrolytisch aus einer gesättigten Lösung von umkristallisiertem Bariumhydroxyd entwickelt und über heissen Palladiumasbest geleitet. Das Kohlenoxydgas wurde durch Eintropfen von Ameisensäure in konz. Schwefelsäure dargestellt. Die schliessliche Trocknung der so dargestellten Ausgangsgase erfolgte mit flüssiger Luft in den drei U-Rohren U_1 , U_2 , U_3 (Fig. 1), die durch die Hähne H_1 und H_2 getrennt sind. Die Kontrolle des Drucks beim Einleiten der Gase geschah durch das Quecksilbermanometer M .

Zuerst wurde der Sauerstoff getrocknet. Über U_1 wurde ein mit flüssiger Luft gefüllter DEWAR-Becher geschoben und der Dreiwegehahn DH_1 geöffnet und dadurch, wenn die flüssige Luft frisch, also noch genügend stickstoffhaltig war, Sauerstoff in U_1 kondensiert. Der Hahn H_1 war dabei geschlossen. Der Sauerstoff wurde $\frac{1}{2}$ Stunde mit flüssiger Luft in U_1 gekühlt, während DH_1 wieder geschlossen war. Dann wurde das U-Rohr U_2 ebenfalls in flüssige Luft gebracht und der Hahn H_1 geöffnet. Sauerstoff destillierte von U_1 nach U_2 . Wenn genügend Sauerstoff nach U_2 gegangen war, wurde H_1 wieder zuge dreht und U_1 durch Öffnen des Dreiwegehahnes DH_1 wieder auf den grösstmöglichen Druck aufgefüllt. Nach einer weiteren $\frac{1}{2}$ Stunde wurde U_3 mit flüssiger Luft gekühlt, H_2 zur Füllung von U_3 und dem Reaktionsteil aufgedreht und nach Füllung wieder geschlossen, ebenso H_1 zur Nachfüllung von U_2 geöffnet und wieder geschlossen, desgleichen DH_1 zur Füllung von U_1 . Dieses Öffnen und Schliessen der Hähne, dieses Füllen und Nachfüllen der U-Rohre im Wechsel spiel wurde alle $\frac{1}{2}$ Stunde wiederholt, bis im Reaktionsteil der gewünschte Druck des Sauerstoffs herrschte. Gemessen wurde dieser am Spiralmanometer S . Der Druck des Sauerstoffs betrug nach zweimaliger Wiederholung 187 mm Quecksilber.

Nachdem so der trockene Sauerstoff in das Reaktionsgefäss gebracht worden war, wurde zur Trocknung des Kohlenoxyds die flüssige Luft von den beiden U-Rohren U_1 und U_2 entfernt und durch den Hahn H_3 die U-Rohre wieder auf Hochvakuum ausgepumpt und erhitzt. Das U-Rohr U_3 blieb während des ganzen Verlaufs des weiteren Versuchs mit flüssiger Luft gekühlt. Das Kohlenoxyd wurde durch den

Dreiwegehahn DH_2 eingeleitet und in gleicher Weise wie der Sauerstoff getrocknet.

Das Wechselspiel von Füllen und Nachfüllen der U-Rohre dauerte dabei sehr viel länger, da bis zu einem erheblich höheren Druck das Kohlenoxyd im Reaktionsteil aufgefüllt werden musste, um ungefähr äquivalente Mengen von Kohlenoxyd und Sauerstoff zu haben. Nach der sechsten Wiederholung herrschte im Reaktionsteil ein Gesamtdruck von 570 mm. War der gewünschte Gesamtdruck erreicht, so wurde an den Stellen A_1 und A_2 abgeschmolzen. Durch die Abschmelzstelle A_1 wurde die Funkenröhre F abgetrennt. In F war dann ein Gasgemisch von der gleichen Zusammensetzung und Trockenheit enthalten wie im Reaktionsteil. Damit konnte die Explosionsfähigkeit dieses Gemenges untersucht werden. Die Entladung eines kräftigen Induktoriums wurde durch die Funkenröhre geschickt. Die Platindrähte hatten einen Abstand von 14 mm. Eine Explosion oder merkliche Verbrennung erfolgte nicht. Nur wenn der Funke längere Zeit durch die Röhre geschickt war, zeigte die spätere Analyse eine geringe Vereinigung des Gasgemisches . . . vermutlich durch die Wirkung des Ultravioletts im Funken.

Der aus Q , U_4 , S bestehende Reaktionsteil hatte durch das Abschmelzen von der Apparatur bei A_1 und A_2 volle Beweglichkeit erlangt und das Quarzgefäß Q konnte in die Lampe eingehängt werden. In der Fig. 1 erscheint das während der Herstellung des Hochvakuum zum Zweck des Ausheizens von allen Seiten frei zugängliche Reaktionsgefäß bereits in die Stellung innerhalb der Lampe gebracht, in die es in Wirklichkeit erst nach dem Abschmelzen der Verschlüsse gelangt. Um die Geschwindigkeit der Bildung des Kohlendioxyds mit Hilfe des Spiralmanometers messend verfolgen zu können, musste, da die Lampe beim Brennen im Innern eine Temperatur von 250 bis 260° hat, intermittierend belichtet werden. 20 Minuten war die Lampe gezündet und mehrere Stunden konnte sie sich abkühlen. Nach Bestimmung des Drucks erfolgte wieder Zündung der Lampe für 20 Minuten. Die erhaltene Druckänderung mit der Zeit ist in Fig. 2 dargestellt. Die Knicke in der Kurve nach 80, 180 und 280 Minuten finden ihre einfache Erklärung in dem toten Raum der Versuchsanordnung. Der gesamte Reaktionsteil reicht von Q bis A_1 , A_2 . Nur in dem von der Bestrahlung getroffenen Teil Q findet die Vereinigung des Kohlenoxydknallgases statt. In dem übrigen Raum bleibt Knallgas erhalten, das erst durch Diffusion in den Reaktionsteil gelangen kann. In den

2 Stunden, die gewöhnlich zwischen zwei Belichtungen lagen, erfolgte dieser Austausch durch Diffusion nur sehr unvollkommen. Lag aber eine ganze Nacht zwischen den Belichtungen, so war der Diffusionsausgleich ungleich stärker. Die Knallgaskonzentration im Quarzgefäß ist dann grösser als am Abend vorher und die Druckänderung erscheint dementsprechend grösser.

Nach 340 Minuten wurde die Belichtung unterbrochen, da die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein geworden war. Auch durch Auskühlen des Kohlendioxyds in U_4 mit flüssiger Luft trat keine wesentliche Vergrößerung der Ausbeute mehr ein. Der Gesamtdruck des getrockneten Ausgangsgases betrug 569 mm Quecksilbersäule, der Partialdruck des Sauerstoffs 180 mm. Die Gesamtdruckabnahme

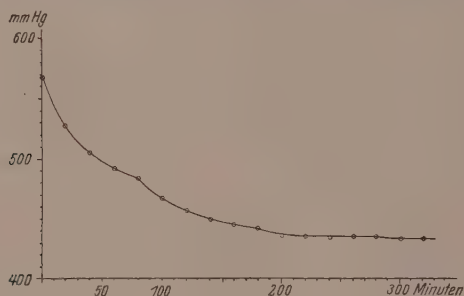


Fig. 2.

durch die Belichtung war 135 mm. Aus diesen Zahlen berechnet sich der Umsatz zu 72%. Es waren also 270 mm Kohlendioxyd zu erwarten.

Zum Abpumpen der übrig gebliebenen Reste vom Kohlenoxyd und vom Sauerstoff diente der Zertrümmerungsverschluss Z, nachdem an ihn die Hochvakuumpumpe angeschlossen war. Das gebildete Kohlendioxyd wurde mit flüssiger Luft in U_4 kondensiert, der Verschluss zerschlagen und die überschüssigen Ausgangsgase abgepumpt. An der Entladeröhre wurde das Vakuum geprüft und noch $\frac{1}{2}$ Stunde nach dem Erreichen des früheren Vakuums das kondensierte Kohlendioxyd in Verbindung mit der Hochvakuumpumpe gelassen, um auch die absorbierten Gasreste zu entfernen. Dann wurde die Abschmelzstelle A_3 abgeschmolzen und so die Pumpe wieder entfernt. Die flüssige Luft um das U-Rohr U_4 wurde entfernt und das Kohlendioxyd verdampfte. Der Druck des Kohlendioxyds betrug 270 mm, wie am

Spiralmanometer festgestellt wurde. Dieses reine hochtrockene Kohlendioxyd wurde dann wieder auf seine Zerlegbarkeit im ultravioletten Licht untersucht. Eine Zersetzung von 1% hätte sich noch sicher nachweisen lassen. Es wurde aber nach einer Belichtungsdauer von 120 Minuten nicht die geringste Druckzunahme festgestellt. Die Zerlegung des reinen hochtrockenen Kohlendioxyds blieb also unter den angegebenen Bedingungen sicher unter 1%. Es war durch die Steigerung von Reinheit und Trockenheit über die früher erreichte Grenze hinaus nicht, wie man erwarten konnte, eine Vergrößerung der Zersetzung über 18% hinaus erreicht, sondern die Zersetzung war bis zur Unmerklichkeit herabgedrückt worden.

III. Untersuchung der Wirkung des Sauerstoffs bei der photochemischen Zerlegung des Kohlendioxyds.

Es entsteht die Frage, ob die Verschiedenheit der früher erhaltenen und der jetzigen Ergebnisse nur durch einen quantitativen Unterschied bezüglich der Trocknung herbeigeführt ist oder auf einem qualitativen Unterschied beruht, indem im einen oder anderen Falle eine die Zersetzung fördernde oder hemmende Verunreinigung zur Wirkung gelangt. Zur Entscheidung sollten zu dem reinen und trockenen, im Ultraviolett praktisch nicht zersetzbaren Kohlendioxyd bekannte Zusätze gegeben werden. In erster Linie war zu prüfen, ob der durch das Phosphorpentoxyd möglicherweise abgegebene Sauerstoff etwa eine die photochemische Zersetzung des Kohlendioxyds sensibilisierende Wirkung ausübt.

Die Versuchsanordnung Fig. 3 entspricht im allgemeinen der vorigen, in Fig. 1 dargestellten. Hinzugefügt sind die Zertrümmerungsverschlüsse Z_1 bis Z_4 , die ermöglichen sollten, ausser Sauerstoff noch andere Zusätze zum Kohlendioxyd zu machen, von welchen ein Einfluss auf die Zersetzbarkeit zu erwarten war.

Um den Zusatzsauerstoff bei der Trocknung des Sauerstoffs, welcher zur Darstellung des Kohlendioxyds diente, gleich mit zu gewinnen, waren an die Apparatur die beiden Vorratsgefäße V_1 und V_2 angesetzt. Jedes dieser Gefäße konnte, nachdem es abgeschmolzen war, durch den Zertrümmerungsverschluss in Verbindung mit irgendeiner Apparatur gebracht werden. Von der Trockenapparatur ist in Fig. 3 nur das letzte U-Rohr (U_3) gezeichnet. Zunächst wurde wieder der Sauerstoff getrocknet und allmählich in den Reaktionsteil eingeleitet. Das Vorratsgefäß V_1 wurde dabei mit flüssiger Luft gekühlt, um dort

den Sauerstoff anzureichern. War der gewünschte Sauerstoffdruck im Reaktionsgefäß erreicht, so wurden die beiden Vorratsgefäße V_1 und V_2 bei den Abschmelzstellen A_6 und A_7 abgeschmolzen und zunächst beiseite gelegt. Nach Entfernen der flüssigen Luft um die beiden Fig. 3 nicht mehr gezeichneten U Röhre U_1 und U_2 wurde auf Hochvakuum gepumpt und dann, wie früher, Kohlenmonoxyd getrocknet und in den Reaktionsteil eingeführt.

Die Synthese des Kohlendioxyds wurde wieder durch intermittierendes Belichten des annähernd äquivalenten Gemisches bewirkt. Die Druckabnahme betrug nach einer Belichtung von 740 Minuten 144 mm. Sie konnte noch um 8 mm gesteigert werden, indem das

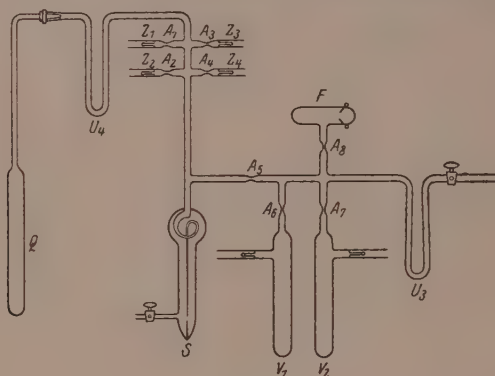


Fig. 3.

Kohlendioxyd aus dem toten Raum in U_4 kondensiert wurde. Es drängte beim Verdampfen nach Entfernung der flüssigen Luft einen Teil des unbelichteten Gases in das Quarzgefäß Q .

Der Gesamtdruck der Ausgangsgase betrug 570 mm, der Partialdruck des Sauerstoffs 190 mm und die Gesamtdruckabnahme 152 mm Quecksilbersäule. Aus diesen Zahlen berechnet sich der Umsatz zu 80 %. Es waren also ungefähr 304 mm Kohlendioxyd zu erwarten.

Nach Abpumpen der überschüssigen Restgase, wozu einer der Zertrümmerungsverschlüsse verwendet wurde, ergab sich ein Druck des Kohlendioxyds von 301 mm. Dieses reine und trockene Kohlendioxyd wurde auf Zersetzbarkeit im ultravioletten Licht geprüft. Es zeigte sich nach 80 Minuten Bestrahlung keine wahrnehmbare Änderung des Druckes. Die Zersetzung war also wieder sicher geringer als 1 %

Zu diesem im Licht praktisch unzersetzbaren Kohlendioxyd sollte nun der vorher hergestellte, hochtrockene Sauerstoff zugesetzt werden, um auf eine etwa vorhandene, sensibilisierende Wirkung bei abermaligem Belichten zu prüfen.

Dazu wurde das Vorratsgefäß V_1 , welches reinen hochtrockenen Sauerstoff unter einem Druck von 600 bis 700 mm enthielt, mit einem T-Stück an einen der Zertrümmerungverschlüsse (Z_1) des Reaktions- teiles angesetzt. Dann wurde nach Evakuieren des Zwischenraums die Pumpe abgeschmolzen. Das Kohlendioxyd wurde in U_4 mit flüssiger Luft kondensiert und durch Zertrümmerung der beiden Verschlüsse der Sauerstoff in das Reaktionsgefäß eingelassen, sodann abgeschmolzen. Nach Entfernen der flüssigen Luft herrschte im Reaktionsgefäß ein Druck von 503 mm, also ein Partialdruck des Sauerstoffs von 202 mm.

Darauf wurde wieder für 80 Minuten mit der Quarzlampe bestrahlt und dann der Druck gemessen. Eine Druckzunahme konnte nicht festgestellt werden. Der zugesetzte Sauerstoff hatte also keinen die Zersetzung fördernden Einfluss, Sauerstoff wirkt nicht sensibilisierend auf die Zersetzung des Kohlendioxyds im Ultraviolett.

IV. Zerlegung von Kohlendioxyd, welches strömend über Phosphor- pentoxyd getrocknet war.

Nachdem der Sauerstoff, dessen unerwünschtes Vorhandensein in dem durch Phosphorpentoxyd getrockneten Gase noch am wahrscheinlichsten war, sich als unwirksam erwiesen hatte, sollte vor der Untersuchung anderer Zusätze, für deren Auswahl mehr der Zufall hätte massgebend sein müssen, im Sinne der oben gestellten Frage entschieden werden, ob die beiden Trocknungsarten, die zu so verschiedenem Ergebnis geführt hatten, nur verschieden hohe Trocknungsgrade darstellten. Das Gesamtergebnis wäre dann so aufzufassen, dass es für die photochemische Zerlegbarkeit des Kohlendioxyds ein Optimum des Feuchtigkeitsgehaltes gibt. Ist aber das der Fall, dann muss der Übergang vom feuchten unzerlegbaren Kohlendioxyd (unzerlegbares CO_2 erster Art) zu dem bei extremer Trocknung unzerlegbaren Kohlendioxyd (unzerlegbares CO_2 zweiter Art) über das bei mittlerer Trocknung stark zerlegbare Kohlendioxyd in beiden Richtungen möglich sein. Um das zu prüfen, wurde zunächst nach der von COEHN und SIEPER verwendeten Methode Kohlendioxyd von möglichst weitgehender Zersetzbarkeit hergestellt. Dass es durch Zufügen von

Feuchtigkeit wieder unzersetzbar wird, ist früher zur Genüge nachgewiesen worden. Jetzt sollte untersucht werden:

1. Ob das durch Strömen über Phosphorpentoxyd getrocknete und dadurch stark zersetzbar gewordene Kohlendioxyd bei Erhöhung des Trocknungsgrades durch Fraktionieren mit Hilfe flüssiger Luft weniger zersetzbar wird.

2. Ob das durch Trocknung mit Hilfe flüssiger Luft unzersetzbar gewordene Kohlendioxyd durch Zufügen sehr geringer Feuchtigkeitspuren wieder zersetzbar wird.

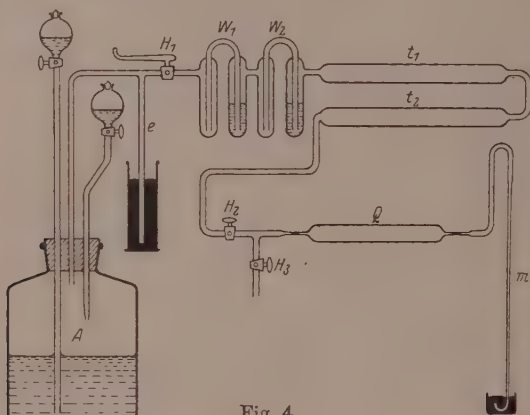


Fig. 4.

Das Kohlendioxyd wurde in einer 10 Liter fassenden Glasflasche aus einer konzentrierten Lösung von Natriumbicarbonat durch Hinzutropfen von konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. An das Ableitungsrohr der Flasche *A* (Fig. 4) war das Steigrohr *e* angesetzt,

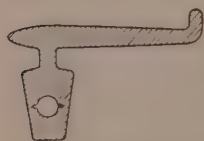


Fig. 5.

welches 10 cm tief in Quecksilber tauchte und zur Regulierung des Druckes diente. Ein Überdruck konnte hier entweichen. Weil das Kohlendioxyd durch die Trockenrohre sehr langsam streichen musste, hatte der Hahn *H*₁ eine besondere Form (Fig. 5). Zwei keilförmige Rinnen waren so in das Küken geschliffen, dass sie sich von der Bohrung ausgehend an entgegengesetzten Seiten befanden. Der Hahn konnte damit so gestellt werden, dass das Gas durch eine sehr feine Kapillare strömte. Zur Einstellung des Hahnes war der Griff 10 cm lang gemacht. Nach dem Passieren der mit konzentrierter

Schwefelsäure gefüllten Waschflaschen strich das Kohlendioxyd durch die beiden mit Phosphorpentoxyd gefüllten Trockenrohre t_1 und t_2 . Jedes Trockenrohr war 50 cm lang, 2.5 cm im Durchmesser und war gut zur Hälfte mit Phosphorpentoxyd gefüllt. An das Trockenrohr t_2 schloss sich der Hahn H_2 an und das Quarzgefäß Q . Die Verbindung der Glasapparatur geschah, wie bei SIEPER (loc. cit.) durch ein Stück sehr engen Gummischlauches, welcher über die Quarzkapillare und das als Kapillare ausgebildete Ende der Glasapparatur geschoben wurde. Aus dem Quarzgefäß strömte das Kohlendioxyd durch eine zweite Kapillare mit Gummischlauchübergang in das Steigrohr m , das in Quecksilber tauchte. Dieses Steigrohr diente einerseits als Abschluss der Apparatur gegen die Aussenluft, andererseits als Manometer beim Evakuieren der Apparatur.

Für den eigentlichen Versuch strömte das Kohlendioxyd sehr langsam durch die Apparatur. Ungefähr 10 bis 15 Gasblasen strichen in der Minute durch die Waschflaschen. Dieser langsame Strom lief für mindestens 50 Stunden, um alles kürzer getrocknete Kohlendioxyd aus dem Quarzgefäß zu verdrängen. Dann wurde der Hahn H_2 geschlossen und durch den Hahn H_3 vorsichtig Kohlendioxyd abgepumpt, bis der gewünschte Druck im Quarzgefäß erreicht war. Luftdruck und Zimmertemperatur wurden notiert und die beiden Quarzkapillaren des Gefäßes Q mit der Sauerstoffgebläseflamme abgeschmolzen. Die Belichtung wurde in der gleichen Lampe, wie sie zu den anderen Versuchen gedient hatte, vorgenommen. 150 Minuten wurde das Kohlendioxyd immer belichtet. Diese Zeit ist so lang, dass der stationäre Zustand, das „photochemische Gleichgewicht“ sicher eingestellt ist.

Nach der Belichtung wurde das Gas mit Quecksilber in ein damit gefülltes Eudiometer gedrückt. Das Quecksilber befand sich in einem massiven zylindrischen Holzklotz (Fig. 6) von 15 cm Durchmesser und 35 cm Höhe, der oben eine flache, schalenartige Vertiefung von 12 cm Durchmesser und 2 cm Tiefe hatte. Daran schloss sich ein Bohrloch von 3 cm Durchmesser und 30 cm Tiefe. Bohrung und Schale wurden zur Analyse mit Quecksilber gefüllt, eine Kapillare des Quarzgefäßes unter Quecksilber abgebrochen, und das Quarzgefäß in die Bohrung geschoben. Ein Eudiometer wurde über die zweite Kapillare gesetzt und diese mit einer gebogenen Zange im Eudiometer abge-

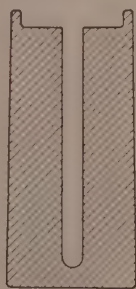


Fig. 6.

brochen. Das Quecksilber drängte das Gas in das Eudiometer. Nachdem das Gesamtvolumen bestimmt war, wurde das Kohlendioxyd entfernt, indem ein wenig Kalilauge über das Quecksilber im Eudiometer gebracht wurde. Das Volumen des Knallgases wurde gemessen, dann durch einen Funken zur Explosion gebracht und das entstandene Kohlendioxyd wieder durch die Kalilauge entfernt.

Bei einer Reihe von Versuchen wurde die Zerlegung nicht nur analytisch, sondern auch manometrisch bestimmt. Die Anordnung zeigt Fig. 7. Durch den Hahn H_2 steht dieser Teil mit der Trockenapparat der Fig. 4 in Verbindung. Das Kohlendioxyd strich dann durch zwei Quarzgefäße Q und Q' . Q' trug eine lange Kapillare und

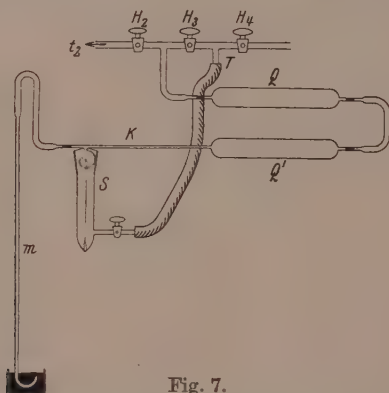


Fig. 7.

am Ende der Kapillare, um den toten Raum möglichst zu verkleinern, das Quarzspiralmanometer S . Die Quarzspirale befand sich in einer Quarzkappe, über die mit einem Schliff ein Glasstutzen gesetzt wurde, durch den in bekannter Weise das Manometer mit einem gewöhnlichen Quecksilbermanometer in Verbindung stand, um die Quarzspirale nur als Nullinstrument zu verwenden. Der in der Figur gezeichnete Druckschlauch, welcher vom Hahnansatz des Manometers zum T -Stück zwischen den Hähnen H_3 und H_4 führte, diente dazu, beim Auspumpen der Apparatur das Quarzspiralmanometer vor Überlastung zu schützen, indem der Druck inner- und ausserhalb der Spirale immer gleich gehalten wurde. Gefüllt wurden die beiden Quarzgefäße wie oben beschrieben. Beide wurden gleichzeitig abgeschmolzen und gleichlange belichtet. Die Zerlegung des Kohlendioxyds wurde in Q nur analytisch, in Q' manometrisch und analytisch bestimmt.

In folgender Tabelle sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengestellt.

Nr.	Q in Proz.	Q' (man.) in Proz.	Q' (anal.) in Proz.
1	12.1	—	—
2	16.5	13.8	14.8
3	21.4	13.8	19.8
4	—	15.1	16.0

Die Versuche zeigen, dass das strömend über Phosphorpentoxyd getrocknete Kohlendioxyd kräftig zersetzt wird. Die Unterschiede der verschiedenen Versuche erklären sich durch die Ungleichheit des Trocknungsgrades, welcher durch verschieden schnelles Strömen des Gases entstand. Die etwas geringeren Unterschiede in den beiden Quarzgefäßen bei ein und demselben Versuch sind wahrscheinlich durch die verschiedene Form der beiden Gefäße bedingt, denn in Q' ragt ein Teil der Kapillare beim Belichten aus der Lampe hervor. Die chemische Analyse des Gefäßes Q' ergibt immer ungefähr 1 % mehr als die manometrische Analyse; vermutlich durch eine geringe Ozonisierung des entstandenen Sauerstoffs, welcher einerseits die Druckzunahme kleiner erscheinen lässt, als sie nach der tatsächlichen Zerlegung des Kohlendioxyds sein müsste, andererseits wird bei der chemischen Analyse das Ozon wieder zerstört. Der Versuch ergibt also in Bestätigung der Versuche von COEHN und SIEPER, dass durch sehr langsames Strömen über Phosphorpentoxyd ein Zersetzungsgrad von ungefähr 20 % erzielt werden kann.

V. Weitertrocknung des strömend über Phosphorpentoxyd getrockneten Kohlendioxyds durch Fraktionieren über flüssiger Luft.

Es sollte nun untersucht werden, ob das durch langsames Strömen über Phosphorpentoxyd in Ultraviolett stark zersetzbar gewordene Kohlendioxyd bei noch stärkerer Trocknung durch Fraktionieren im Hochvakuum über flüssiger Luft die Zersetzbarkeit wieder verliert.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 8 dargestellt.

An den Hahn H_1 war die Quecksilberdiffusionspumpe angeschlossen. Das Hochvakuum wurde im Quarzgefäß Q_1 in den drei U-Rohren U_1 , U_2 und U_3 hergestellt. Die Hähne H_5 und H_7 waren dabei geschlossen. War das gewünschte Vakuum erreicht, so wurden die Abschmelzstellen A_3 und A_4 abgeschmolzen. Das Vakuum im Quarzgefäß und in den U-Rohren U_1 und U_2 war völlig in Glas und

Quarz eingeschlossen, denn der Schliff war fettfrei durch die Quecksilberrinne gedichtet.

An den Hahn H_7 schloss sich die Trockenapparatur für das Kohlendioxyd an, wie sie oben beschrieben wurde. Es wurde trockenes Kohlendioxyd in das U-Rohr U_3 und das Quarzgefäß Q_2 eingelassen und durch Erhitzen mit der Bunsenflamme die Feuchtigkeitsspuren aus Q_2 vertrieben. Dann strömte das Kohlendioxyd 60 Stunden in sehr langsamem Strom durch U_3 und Q_2 , schliesslich durch das Steigrohr m in die Luft. Nach 60 Stunden wurde der Kohlendioxyddruck in Q_2 durch den Hahn H_6 mit einer Wasserstrahlpumpe auf 300 mm erniedrigt und das Quarzgefäß mit der Gebläseflamme abgeschmolzen.

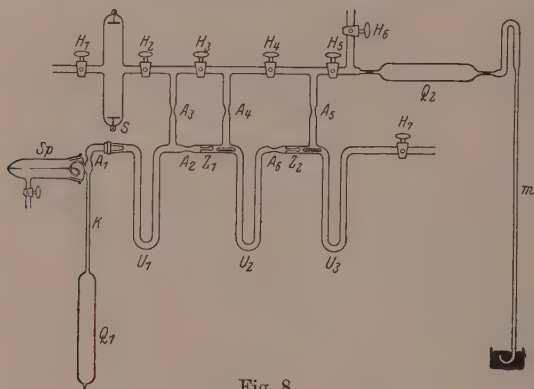


Fig. 8.

Ebenfalls wurde dann A_6 abgeschmolzen. Das Quarzgefäß Q_2 war fertig zur Belichtung und wurde zunächst zurückgelegt.

Jetzt wurde das U-Rohr U_3 mit dem untersten Ende in flüssige Luft getaucht und sehr langsam Kohlendioxyd in U_3 kondensiert. Die Menge wurde nicht zu gross bemessen, damit das Kohlendioxyd sicher noch den gleichen Trockenzustand hatte, wie das, welches im Quarzgefäß Q_2 eingeschlossen war. Wenn ausreichend Kohlendioxyd kondensiert war, wurde U_2 ebenfalls in flüssige Luft gebracht, H_7 geschlossen und der Zertrümmerungsverschluss Z_2 zerschlagen. Durch vorsichtiges Senken des DEWAR-Bechers über U_3 wurde ein Teil des Kohlendioxyds nach U_2 hinüber sublimiert. Das Destillieren wurde möglichst langsam vorgenommen, und U_3 wieder und wieder völlig in die flüssige Luft getaucht. Ein Drittel des Kondensates wurde in U_3

zurückgelassen. Dann die Abschmelzstelle A_5 abgeschmolzen. In gleicher Weise, mit gleicher Sorgfalt und Vorsicht wurde das Kohlendioxyd von U_2 nach U_1 destilliert. Wieder blieb ein Teil des Gases in U_2 zurück. Die Abschmelzstelle A_2 wurde abgeschmolzen. Jetzt wurde durch Senken des DEWAR-Bechers über U_1 Kohlendioxyd verdampft und der Druck am Spiralmanometer gemessen. Als der Druck von 300 mm erreicht war, wurde die Abschmelzstelle A_1 mit der Leuchtgas-Sauerstoffflamme abgeschmolzen. Ungefähr die Hälfte des in U_1 kondensierten Kohlendioxyds blieb in U_1 zurück. Das Quarzgefäß Q_1 war jetzt ebenfalls zur Belichtung bereit.

Beide Quarzgefäße wurden gleich hintereinander belichtet und der Umsatz gemessen. Die Analyse des Inhalts von Q_2 ergab eine Zersetzung von 22·2%. Die Analyse des Inhalts von Q_1 ergab eine Zersetzung von 4·7%.

Das Ergebnis ist also: Durch fraktionierte Destillation wird Kohlendioxyd, welches durch langsames Strömen über Phosphorpentoxyd so getrocknet ist, dass es zu 22·2% zersetzt wird (Q_2), so verändert, dass nur noch eine Zersetzung von 4·7% eintritt. Das Verhalten des Kohlendioxyds, welches über Phosphorpentoxyd strömend getrocknet und dann destilliert worden ist, nähert sich also dem Verhalten des Kohlendioxyds, welches durch photochemische Synthese aus den hochtrockenen Ausgangsgasen dargestellt ist.

VI. Zusatz von Feuchtigkeit zu dem extrem getrockneten Kohlendioxyd.

Die auch jetzt noch offen bleibende Frage, ob die Inaktivität des Kohlendioxyds nach der Trocknung mit flüssiger Luft allein durch den höheren Trocknungsgrad oder durch das Ausfrieren von unbekannten Verunreinigungen erzielt worden ist, kann nunmehr dadurch entschieden werden, dass man versucht, die durch die Fraktionierung erreichte Herabsetzung der Zerlegbarkeit durch Zufügen einer Spur von Feuchtigkeit wieder aufzuheben. Dabei war es weniger wichtig, von Kohlendioxyd auszugehen, das durch photochemische Synthese aus den hochtrockenen Ausgangsgasen hergestellt und damit praktisch unzersetzlich war, als vielmehr von einem Kohlendioxyd, wie es der vorige Versuch ergeben hatte, dessen Zersetzlichkeit zuerst durch Strömen über Phosphorpentoxyd auf 19% gebracht war und dann durch die fraktionierte Destillation auf 5·4% herabgesetzt war. Gelang es bei diesem Kohlendioxyd, die Zerlegbarkeit durch Spuren von Wasserdampf wieder zu erhöhen, dann dürfte als gesichert gelten, dass

allein der Feuchtigkeitsgehalt die Unterschiede der Zersetzlichkeit bedingt.

Die Anordnung blieb für den ersten Teil des Versuchs die gleiche wie beim vorigen Versuch. Nur das Quarzgefäß Q_1 war verändert worden (Fig. 9). An die Kapillare war unterhalb der Abschmelzstelle A_1 ein seitlicher Ansatz, der eine Abschmelzstelle A_2 und den Quarzertrümmerungsverschluss Z trug, angebracht. Der Aussenteil des Ansatzes war als Konus eines Schliffes gestaltet und es konnte auf diese Weise Q_1 , nachdem A_1 abgeschmolzen und das Gefäß belichtet worden war, wieder in Verbindung mit einer weiteren Apparatur gebracht

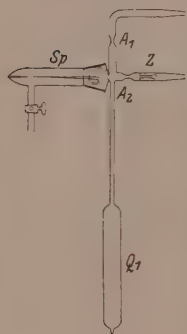


Fig. 9.

werden. Die Darstellung des Kohlendioxyds, seine Einfüllung in die beiden Quarzgefäße Q_2 und Q_1 , die Belichtung der Quarzgefäße und die Bestimmung des Zersetzungsgrades wurde genau so durchgeführt wie beim letzten Versuch.

Die Zersetzung in Q_2 (nur strömend getrocknet) betrug 19.0 %.

Die Zersetzung in Q_1 (strömend getrocknet und dann noch mehrfach destilliert) betrug 5.4 %.

Zu dem Kohlendioxyd in Q_1 sollte also Feuchtigkeit zugesetzt werden in solchem Betrage, dass der Trockenzustand des strömend über Phosphorpentoxyd getrockneten Kohlendioxyds annähernd erreicht würde. Dies geschah durch einen Zusatz von schwefelsäuretrocknem Kohlendioxyd. Nach DIBLITS¹⁾ lässt reine konzentrierte Schwefelsäure in 100 Liter Luft $\frac{1}{4}$ mg Wasser zurück und nach MORLEY²⁾ lässt Phosphorpentoxyd in 10000 Liter Luft ungefähr $\frac{1}{4}$ mg Wasser zurück. Schwefelsäure trocknet darnach ungefähr 100mal schwächer als Phosphorpentoxyd. Die nach Destillation überflüssiger Luft noch vorhandene Feuchtigkeitsmenge wurde als klein gegen die im strömend getrockneten Kohlendioxyd enthaltene angenommen und vernachlässigt.

Das Reaktionsgefäß hatte einen Inhalt von 60 cm³ und das Gas stand unter einem Druck von 406 mm. Es konnte daher erwartet werden, dass bei einem Zusatz von 0.6 cm³ schwefelsäuretrocknem Kohlendioxyd das Gas in Q_1 den Trockenzustand des strömend getrockneten Kohlendioxyds erhielt. Statt 0.6 cm³ feuchten Kohlen-

¹⁾ DIBLITS, Z. anal. Ch. 15, 160. 1876.

²⁾ MORLEY, Z. anal. Ch. 24, 535.

1885; 27. I. 1888.

dioxyds vom Druck 400 mm wurden beim Versuch aus technischen Gründen 4 cm^3 von einem Druck von 60 mm zugesetzt.

Die Apparatur zeigt Fig. 10. Im Kolben K befindet sich eine konzentrierte Lösung von Natriumbicarbonat, zu welcher konzentrierte Schwefelsäure zur Entwicklung von Kohlendioxyd gefügt wurde. W_1 und W_2 sind Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure, V_1 ist ebenfalls mit Schwefelsäure beschickt und dient zur endgültigen Trocknung, wofür es durch die grosse Schwefelsäureoberfläche geeignet ist. Das Gefäss V_2 ist das Vorratsgefäss, welches mit den angrenzenden Glasröhren einen Inhalt von 4 cm^3 hat.

Durch den Hahn H_2 wurde mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt und dann in K Kohlendioxyd entwickelt. Dieses Absaugen und

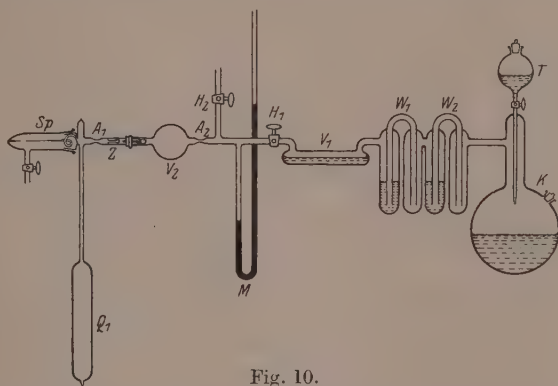


Fig. 10.

Entwickeln von Kohlendioxyd wurde im Wechsel zehn- bis zwölfmal wiederholt. Darnach wurde H_2 geschlossen und in K sehr langsam Kohlendioxyd entwickelt, so dass es Blase für Blase durch die Waschflaschen perlte. Nachdem Atmosphärendruck erreicht war, blieb die Apparatur 60 Stunden stehen, damit der Wasserdampfdruck der konzentrierten Schwefelsäure sich einstellen konnte. Durch Erhitzen von verschiedenen Teilen der Apparatur und gleichzeitige Kühlung von anderen wurde das Kohlendioxyd durcheinander gerührt. Nach 60 Stunden wurde der Hahn H_1 geschlossen und durch H_2 vorsichtig Kohlendioxyd abgepumpt, bis der Druck 60 mm betrug. Dann wurde A_2 abgeschmolzen. Damit waren 4 cm^3 Kohlendioxyd, welches schwefelsäuretrocken war, unter einem Druck von 60 mm fertig zum Einfüllen in das Reaktionsgefäss Q .

Der Zertrümmerungsverschluss Z (Quarz) wurde zerschlagen und die Gase konnten sich mischen. Um die Feuchtigkeit vollständig in das Quarzgefäß Q zu bekommen, wurde Q in flüssige Luft getaucht und das Kohlendioxyd kondensiert, dann durch Entfernen der flüssigen Luft wieder ausgedehnt. Kondensation und Expansion wurde dreimal wiederholt. Nachdem die flüssige Luft endgültig entfernt war, wurde an der Stelle A_1 abgeschmolzen. Das Kohlendioxyd war zur neuen Belichtung bereit.

Der Druck vor dieser zweiten Belichtung betrug 399 mm, und nach der zweiten Belichtung 409 mm. Es war also durch den Zusatz eine erneute Zerlegung erzielt worden, die sich in einer Druckzunahme von 10 mm zeigte.

Der Druck vor der zweiten Belichtung (399 mm) ist die Summe von drei Partialdrucken, dem Partialdruck a des unzerlegten Kohlendioxyds, welches noch aus dem ersten Teil des Versuchs stammt, dem Partialdruck b des zerlegten Kohlendioxyds, welcher die Summe der Partialdrucke von Kohlenoxyd und Sauerstoff ist; endlich den Partialdruck c des Kohlendioxyds, welches zur Änderung des Trockenzustandes zugesetzt wurde. Der Partialdruck des Wasserdampfes ist so gering, dass er vernachlässigt werden kann. Es ist also

$$a + b + c = 399 \text{ mm} \quad (1)$$

Da 4 cm^3 Kohlendioxyd vom Druck 60 mm zugesetzt waren, diese also auf 64 cm^3 ausgedehnt wurden, so beträgt

$$c = \frac{4 \cdot 60}{64} = 3.75 \text{ mm.}$$

Der ursprüngliche Druck (vor der ersten Belichtung) war $a + \frac{2}{3}b$

Die Zersetzung X durch die erste Belichtung

$$x = \frac{100 \cdot \frac{2}{3}b}{a + \frac{2}{3}b}$$

war zu 5.4 bestimmt worden. Daraus folgt

$$a = 11.7b. \quad (2)$$

Aus (1) und (2) ergibt sich $b = 31 \text{ mm}$; $a = 364 \text{ mm}$.

Der Kohlendioxydpartialdruck vor der zweiten Belichtung beträgt: $a + c = 367.75 \text{ mm}$, die Druckzunahme durch die zweite Be-

lichtung 10 mm, daher die Druckabnahme des Kohlendioxydpartialdruckes 20 mm. Daraus ergibt sich der Kohlendioxydpartialdruck nach der zweiten Belichtung zu 347.75 mm und die zweite Zersetzung zu 5.45 %.

Ein Teil des Druckes von den 20 mm rührt von der Zersetzung des Zusatzes (c) her. Dieser Anteil von c an den 20 mm betrage d mm. Dann ist d bestimmt durch Gleichung

$$d : c = 5.45 : 100$$

$$d = 0.24 \text{ mm.}$$

Also ist $20 - d = 19.76$ mm der Anteil an der Partialdruckabnahme des Kohlendioxyds, welcher von a herrührt. Dieser Betrag zu $\frac{2}{3}b = 20.7$ addiert, ergibt die Gesamtabnahme des Kohlendioxydpartialdruckes während der beiden Belichtungen. Sie beträgt 40.46 mm. Die Gesamtzersetzung, die dann mit der ersten Zersetzung zu vergleichen ist, ist also:

$$y : 100 = 40.46 : 384.7$$

$$y = 10.5 \text{ \%}.$$

Durch Zusatz einer geringen Feuchtigkeitsmenge wurde die Grösse der Zersetzung von 5.4 % auf 10.5 % erhöht.

Diese Zahlen liefern den Beweis, dass bei der Kohlendioxydzerlegung im ultravioletten Licht ein Optimum der Wasserwirksamkeit besteht. Bei schwacher Trocknung, wie sie durch konzentrierte Schwefelsäure hergestellt wird, beträgt die Zersetzung ungefähr 0.5 %. Bei stärkerer Trocknung nimmt die Zersetzung zu und scheint bei langsamem Strömen über Phosphorpentoxyd ein Maximum zu erreichen, welches bei einem Druck von 300 mm ungefähr bei 20 bis 22 % liegt. Bei weiterer Trocknung nimmt die Zersetzung wieder ab und ist bei der schärfsten hier erreichten Trocknung von der gleichen Grössenordnung wie bei feuchtem Kohlendioxyd.

VII. Das Verhalten von Kohlendioxyd, das nur mit Phosphorpentoxyd getrocknet, aber mehrere Monate damit in Berührung war.

Frühere Untersuchungen, bei denen die Wirkung sehr weitgehender Trocknung studiert wurde, haben sich zu deren Herstellung immer des Phosphorpentoxyd bedient, aber abweichend von der oben beschriebenen Methode langsamen Strömens wurde dabei der zu trocknende Stoff durch mehrere Monate mit dem Phosphorpentoxyd in Berührung gelassen. War dadurch — wie angenommen — keine quali-

tative Änderung an dem reagierenden System geschehen, sondern nur eine quantitative in der Erhöhung des Trocknungsgrades, dann musste durch solches lange Verweilen über Phosphorpentoxyd derselbe Effekt erzielt werden, wie durch Fraktionieren über flüssiger Luft. Gelingt das, so dürfte gegen die Behauptung, dass die photochemische Zerlegbarkeit von Kohlendioxyd nur von dem Grade seiner Trocknung, das ist von dem vorhandenen Feuchtigkeitsgehalt abhängt, kein Einwand mehr zu erheben sein.

Es soll also strömendes, über Phosphorpentoxyd getrocknetes Kohlendioxyd, von dem eine Zersetzung von etwa 20 % nachgewiesen ist, mehrere Monate über sehr reinem, sehr fein verteiltem Phosphor-pentoxyd getrocknet werden.

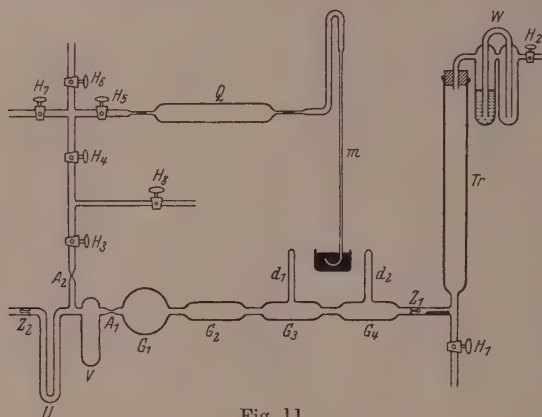


Fig. 11.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 11 dargestellt. Zur Reinigung des Phosphorpentoxyds dienen die Gefäße G_1 , G_2 , G_3 , G_4 und das Trockenrohr Tr nebst der Waschflasche W , welche durch den Zertrümmerungverschluss Z_1 getrennt bzw. verbunden sind. Der Trocken- und Aufbewahrungsteil besteht aus dem Gefäß V , dem U-Rohr U und dem Zertrümmerungverschluss Z_2 .

Zur Kontrolle der Trocknung dient das Quarzgefäß Q , an das sich das Steigrohr M anschliesst.

Zunächst wurde in den Gefäßen G_1 bis G_4 Hochvakuum hergestellt. Die Quecksilberpumpe war an den Hahn H_8 angeschlossen. Das gesamte Röhren- und Gefäßsystem von Z_1 bis Z_2 wurde, wie früher beschrieben wurde, ausgeheizt. Dann wurde durch den Hahn H_2

Sauerstoff eingelassen. Dieser strich durch die Waschflasche *W*, die mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt war, durch das Trockenrohr *Tr*, welches mit Phosphorpentoxyd und Glaswolle gefüllt war, und dann bis zur Luftverdrängung durch den Hahn H_1 . Dann wurde H_1 geschlossen und der Zertrümmerungsverschluss Z_1 zerschlagen und so die ganze Apparatur bis zum Hahn H_3 mit trockenem Sauerstoff gefüllt. Jetzt werden die Hähne H_4 und H_5 geöffnet, so dass der Sauerstoff durch das Quarzrohr *Q* streichen und durch das Steigrohr *M* an die Luft entweichen kann. Dann wurden die beiden Glasansätze d_1 und d_2 aufgeschnitten und frisches reines Phosphorpentoxyd in die Gefäße G_3 und G_4 geschüttet und darauf die Ansätze d_1 und d_2 wieder zugeschmolzen.

Das eingefüllte Phosphorpentoxyd wurde im langsamen Sauerstoffstrom sublimiert, und zwar zunächst ungefähr ein Viertel der eingefüllten Menge von G_4 nach G_2 und ebenfalls ein Viertel der in G_3 eingefüllten Menge nach G_2 . Dann wurde ein Drittel des in G_2 befindlichen Phosphorpentoxyds nach G_1 und die Hälfte wiederum weiter in das Vorratsgefäß *V* sublimiert. Das Phosphorpentoxyd füllte in sehr fein verteilter Form gut die Hälfte des Gefäßes *V* an. Die Abschmelzstelle A_1 wurde abgeschmolzen und der Teil, der zur Herstellung des reinen Phosphorpentoxyds gedient hatte, entfernt.

Der Hahn H_4 wurde jetzt geschlossen und durch H_2 der Sauerstoff aus *U*, *V* und dem Phosphorpentoxyd entfernt. Der Zertrümmerungsverschluss Z_2 , das U-Rohr *U* und die Rohrleitung von *V* bis H_3 wurden ausgeheizt, bis eine Gasabgabe der Gefäßwände nicht mehr stattfand. Das Gefäß *V* mit dem Phosphorpentoxyd wurde nicht erhitzt, damit dieses seine feinflockige Beschaffenheit nicht verlor. Doch wurde mit dem Pumpen solange fortgefahren, bis nach einem Stehen der Apparatur während 48 Stunden ein Rückgang des Vakuums nicht mehr festzustellen war.

Jetzt wurde der Hahn H_3 geschlossen, die Hähne H_4 und H_5 geöffnet und das Quarzgefäß *Q* mit der Quecksilberpumpe ausgepumpt. *Q* und die angrenzenden Apparateile wurden dabei ausgeheizt. Dann wurde durch den Hahn H_7 strömend getrocknetes Kohlendioxyd eingelassen, welches in sehr langsamem Strome durch *Q* strich und durch *M* entwich. Nach 60 Stunden wurde der Hahn H_5 geschlossen und der Hahn H_3 geöffnet. Kohlendioxyd von gleicher Trocknung wie in *Q* füllte das Gefäß *V* und das U-Rohr *U* mit unge-

fähr Atmosphärendruck. A_2 wurde abgeschmolzen und das Kohlendioxyd war bereit für eine mehrere Monate dauernde Trocknung.

Die Kontrolle über die bisherige Trocknung wurde vorgenommen indem die Zerlegbarkeit des Kohlendioxyds in Q bestimmt wurde. Die Hähne H_4 und H_3 wurden geschlossen und der Druck in Q mit der Wasserstrahlpumpe durch die Hähne H_5 und H_6 auf ungefähr 300 mm erniedrigt. Die beiden Quarzkapillaren wurden abgeschmolzen und das Gefäß belichtet. Nach der Belichtung wurde in üblicher Weise die Zersetzung analytisch bestimmt. Sie ergab sich zu 19.4%. Der gewünschte Ausgangszustand des Kohlendioxyds war erreicht.

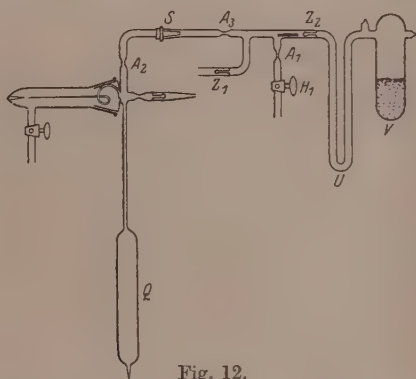


Fig. 12.

Während der Weitertrocknung wurde das Kohlendioxyd alle 3 bis 4 Tage gründlich durcheinander gerührt und gleichzeitig die Oberfläche des Phosphorpentoxyds erneuert, indem das feine Phosphorpentoxydpulver durch das Gefäßsystem von der Abschmelzstelle A_1 (Fig. 11) bis zum Zertrümmerungverschluss Z_2 geschüttelt wurde.

Nach einer Trockenzeit von 4 Monaten und 13 Tagen wurde das Kohlendioxyd wieder auf seine Zerlegbarkeit untersucht. Die verwendete Apparatur zeigt Fig. 12.

An das Trockengefäß, bestehend aus V , U und Z_2 (siehe auch Fig. 11), wird das Quarzgefäß Q angesetzt mittels des Schliffes S . Die Kohlendioxydmenge in dem Trockengefäß war ausreichend für zwei Füllungen des Quarzgefäßes unter einem Druck von ungefähr 300 mm Quecksilber. Die Entnahme dieser zweiten Kohlendioxydmenge wird durch den Zertrümmerungverschluss Z_1 ermöglicht.

Durch den Hahn H_1 wurde in Q und den angrenzenden Apparaturteilen das Hochvakuum hergestellt. Dann wurde A_1 abgeschmolzen, die Nullstellung des Quarzspiralanometers bestimmt und durch Verschlagen von Z_2 Kohlendioxyd in Q eingefüllt. Der Druck betrug 57 mm Quecksilber. Sodann wurden A_2 und A_3 abgeschmolzen. Das Trockengefäß wurde für einen weiteren Versuch zurückgelegt und darauf Q in der üblichen Weise belichtet. Es konnte eine Druckzunahme von 10 mm festgestellt werden. Daraus ergibt sich eine Zersetzung des Kohlendioxyds von 5.6%.

Durch die 4 Monate dauernde Trocknung des Kohlendioxyds über sehr reinem Phosphorpentoxyd wurde die Zersetzbarkeit von 19.4% auf 5.6% herabgesetzt. Der Zustand des Kohlendioxyds nach 4 Monaten Trocknung über Phosphorpentoxyd erweist sich demnach als der gleiche, der erreicht wurde durch fraktionierte Sublimation des Kohlendioxyds.

VIII. Zur Deutung der Versuchsergebnisse.

Die Versuche haben ergeben, dass die allgemeine Gesetzmässigkeit: Reaktionshemmung durch Trocknung — auch für die Photolyse des Kohlendioxyds zutrifft, aber erst im Bereich extremer Trocknung. Oberhalb eines bestimmten, auch noch sehr niedrigen Feuchtigkeitsgehaltes herrscht die umgekehrte Wirkung des Wasserdampfes: Reaktionsförderung, d. h. Zunahme der Photolyse bei Verstärkung der Trocknung. Die grösste, bisher erreichte Zersetzung betrug bei einem Druck von 300 mm Quecksilber 22%. Abweichung von diesem Optimum der Trocknung in der einen oder anderen Richtung verringerte die Photolyse bis zur Unmerklichkeit, mit Sicherheit unter 1%.

Zur Aufstellung eines Schemas für den Reaktionsmechanismus, aus dem das gefundene Verhalten sich ableiten liesse, reichen die vorhandenen, aus der Literatur zu entnehmenden Angaben über die Absorptionsspektren der in Betracht kommenden Reaktionsteilnehmer nicht aus. Insbesondere lässt sich für den Reaktionsmechanismus im Gebiete extremer Trocknung bis zum Feuchtigkeitsgehalt optimaler Wirkung, ebensowenig eine bestimmte Aussage über die Wirkung der Feuchtigkeit machen wie bei entsprechenden anderen Vorgängen.

Dagegen zwingt das besondere, sonst noch bei keiner anderen Reaktion gefundene Verhalten, das Verschwinden des chemischen Vorganges mit zunehmendem Feuchtigkeitsgehalt, zu der Annahme einer zweiten, bisher nur diesem Sonderfall zuzuschreibenden Wirkung

des Wasserdampfes. Diese Wirkung setzt dann ein, wenn die Konzentration der Wassermoleküle so gross ist, dass es zu einer Reaktionsbeteiligung der Dissoziationsprodukte des Wassers kommt, sei es, dass diese durch die Ultraviolettabsorption des Wasserdampfes entstanden sind¹⁾, sei es, dass sie aus Zusammenstössen von Wassermolekülen mit durch die Bestrahlung aktivierten Molekülen oder Dissoziationsprodukten des Kohlendioxyds herrühren.

Die Aufgabe der hier abgeschlossenen Untersuchung war es, das bisher bekannte — dem sonst allgemein gefundenen entgegengesetzte — Verhalten des Kohlendioxyds gegenüber Wasserdampf aufzuklären. Diese Aufgabe hat ihre Lösung gefunden in der Feststellung, dass bei ausreichend weitgehender Trocknung die Ausnahmestellung des Kohlendioxyds verschwindet. Die Schwierigkeit, welche einer noch ausstehenden, die Gesamtheit der vom Wasserdampfdruck abhängigen Vorgänge umfassenden Deutung aus dem Vorhandensein eines Ausnahmefalles erwuchs, darf damit als beseitigt gelten.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die frühere Angabe (COEHN und SIEFER) bestätigt, dass die Zersetzung von feuchtem bis schwefelsäuretrockenem Kohlendioxyd im ultravioletten Licht bei Atmosphärendruck etwa 1 % beträgt, dass dagegen nach langsamem Strömen des Gases über Phosphorpentoxyd die photochemische Zersetzung auf etwa 20 % ansteigt.

2. Zur Untersuchung dieser der sonst bekannten entgegengesetzten Wirkung der Feuchtigkeit wurde ein noch weitergehend getrocknetes, reines Kohlendioxyd durch Photosynthese hergestellt aus einem Gemisch von Kohlenmonoxyd und Sauerstoff, welches bei der Temperatur der flüssigen Luft getrocknet war. Die Zersetzbarkeit dieses Kohlendioxyds im ultravioletten Licht war durch die scharfe Trocknung nicht gesteigert, sondern stark herabgedrückt; sie war, wenn überhaupt vorhanden, sicher geringer als 1 %.

3. Um zu prüfen, ob hier nur die Änderung des Feuchtigkeitsgrades wirkt oder eine Sonderwirkung des Phosphorpentoxyds vorliegt, wurde Kohlendioxyd, das in langsamem Strömen über Phosphorpentoxyd vorgetrocknet war und sich im ultravioletten Licht zu etwa 20 % zersetzen liess, über flüssiger Luft fraktioniert destilliert. Die Zersetzbarkeit im ultravioletten Licht sank dadurch auf 4-5 %. An-

¹⁾ A. COEHN und G. GROTE, NERNST-Festschrift, Halle 1912, S. 136.

dererseits stieg durch einen Zusatz einer bestimmten geringen Menge feuchten, nur schwefelsäuretrockenen Kohlendioxyds die Zersetzbarkeit wieder auf 10·5 %.

4. Strömend vorgetrocknetes Kohlendioxyd, von welchem eine Zersetzbarkeit von 19·4 % nachgewiesen worden war, zeigte nach einer Trocknung von 4 Monaten 13 Tagen über sehr reinem Phosphor-pentoxyd nur noch eine Zersetzbarkeit von 5·6 %.

5. Es darf somit als erwiesen gelten, dass es für die Kohlendioxyd-zersetzung im ultravioletten Licht einen mittleren Trocknungsgrad maximaler Wirkung gibt. Die Deutung wird darin gesehen, dass im bestrahlten Kohlendioxyd der Wasserdampf zwei verschiedene Funktionen übernimmt.

Die Durchführung der Arbeit war ermöglicht durch Mittel, welche wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verdanken.

Göttingen, Photochemische Abteilung des Instituts für physikalische Chemie.
Januar 1930.

Gestalt optischer Absorptionsbanden bei Lösungen.

Von

Werner Kuhn und E. Braun.

(Eingegangen am 26. 7. 30.)

Nachholung eines Literaturzitats.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit über die Messung und Deutung der Rotationsdispersion einfacher Stoffe¹⁾ haben wir den Verlauf der Absorptionskurve bei den (isoliert liegenden) Absorptionsbanden der von uns untersuchten Stoffe approximiert durch den Ansatz:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max} \cdot e^{-\left(\frac{\nu_0 - \nu}{\theta}\right)^2} \quad (1)$$

Er diene zur Erfassung des Absorptionsverlaufs beim eigentlichen Problem jener Arbeit, der Beschreibung der Rotationsdispersion im Innern der Bande. Wir werden nun in freundlicher Weise von Prof. V. HENRI darauf aufmerksam gemacht, dass er selbst schon im Jahre 1913²⁾ einen ähnlichen Ansatz, nämlich:

$$\varepsilon = a \nu e^{-b(\nu_0 - \nu)^2} \quad (2)$$

mit Erfolg zur Darstellung des Absorptionsverlaufs bei Lösungsbanden benutzt hat.

¹⁾ W. KUHN und E. BRAUN, Z. physikal. Ch. (B) 8, 281. 1930. ²⁾ J. BIELECKI und V. HENRI, Physikal. Z. 14, 516. 1913.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

Über den Zerfall von Stickoxydul am glühenden Platin.

Von

H. Cassel und E. Glückauf.

Nach Messungen von W. THURUN.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 7. 30.)

Messungen des N_2O -Zerfalls bei Drucken von 0.1 mm Hg und im Temperaturbereich von 1000° bis 1800° abs. mit und ohne Zusatz der Zerfallsprodukte. Versuch einer Deutung der Reaktionshemmung durch die Adsorption von atomarem Sauerstoff.

Untersuchungen über die heterogene Reaktion $2N_2O = 2N_2 + O_2$ am Platinkontakt liegen bereits in einer Arbeit von HINSHELWOOD und PRITCHARD¹⁾ vor. Hiernach wird durch den entstehenden Sauerstoff eine Reaktionshemmung hervorgerufen. Die Verfasser versuchen den Reaktionsablauf durch die Adsorption von molekularem Sauerstoff zu erklären. Die hohen Drucke von 25 bis 750 mm Hg lassen es jedoch zweifelhaft erscheinen, ob ihre Deutung ohne Berücksichtigung der Diffusion aus dem Gasraum zum Katalysator statthaft ist.

Es wurde daher der N_2O -Zerfall bei durchschnittlich 2000mal kleineren Drucken als bei HINSHELWOOD und PRITCHARD in teilweise demselben Temperaturbereich untersucht. Hierzu diente eine für derartige Zwecke übliche Versuchsanordnung.

Beschreibung der Versuchsanordnung.

Der Reaktionsverlauf wurde in der Weise verfolgt, dass die Druckzunahme des Gesamtsystems in bestimmten Zeitabständen mit einem MACLEOD-Manometer gemessen wurde. Die Einwirkung von Hg - und Fettdämpfen wurde durch eine mit CO_2 -Schnee gekühlte Falle verhindert. Das Gas befand sich bei Zimmertemperatur. Die Temperatur des Katalysators wurde mit Hilfe eines HOLBORN-KURLBAUMSchen Pyrometers gemessen. Das Absorptionsvermögen des Platins sowie der Einfluss der Glaswand wurde hierbei berücksichtigt. Die Katalysatorfläche betrug 0.440 cm^2 , und der Reaktionsraum fasste 2400 cm^3 .

¹⁾ HINSHELWOOD und PRITCHARD, J. Am. chem. Soc. **127**, 331. 1925.

Messergebnisse.

Die Versuche bestätigen, dass die Reaktion durch Zerfallsprodukte gehemmt wird. Um zu entscheiden, welches der Reaktionsprodukte für die Verzögerung verantwortlich zu machen ist, wurden zunächst Versuche mit überschüssigem Stickstoff ausgeführt (Tabelle 1). Man ersieht hieraus, dass Stickstoff keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Diese Tatsache liefert zugleich den Beweis dafür, dass die Diffusion in diesem Druckbereich keine Rolle spielt, während unter den Versuchsbedingungen von HINSELWOOD und PRITCHARD der Zusatz von N_2 eine ziemlich deutliche Reaktionshemmung hervorruft.

Tabelle 1. Temperatur 1345° abs.

Versuchsdauer t in Min.	Ohne Stickstoffzusatz	Mit N_2 $p_{N_2} = 0.048$
	p_{N_2O} in mm Hg	p_{N_2O} in mm Hg
0	0.056	0.056
1	0.045	0.046
3	0.033	0.036
5	0.025	0.026
7	0.020	0.020
9	—	0.014
11	0.0125	0.0120
14	0.0080	0.0070
17	0.0033	0.0040
20	0.0028	0.0020

In den Tabellen 1 und 2 ist die Versuchsdauer t in Minuten und der jeweilige N_2O -Druck p in Millimeter Hg angegeben.

Die beobachtete Reaktionsverzögerung deutet also auf eine Vergiftung des Katalysators durch Sauerstoff. Dieser Befund wird durch Versuche mit Zusatz von Sauerstoff bestätigt (siehe Tabelle 2). Es zeigt sich hierbei, dass der zugesetzte Sauerstoff zahlenmässig die gleiche Verzögerung der relativen Reaktionsgeschwindigkeit $\left(\frac{d \ln p}{dt}\right)$ bewirkt wie der bei der Reaktion entstandene.

Der Reaktionsverlauf bei niedrigen Drucken lässt sich ausnahmslos mit vorzüglichem Anschluss an die Beobachtungen durch folgende Formel wiedergeben:

$$-\frac{dp_{N_2O}}{dt} = p_{N_2O} \cdot \frac{A + B \cdot C \cdot \sqrt{p_{O_2}}}{1 + C \sqrt{p_{O_2}}} \quad (1)$$

Tabelle 2. Temperatur 1260° abs. Die berechnete Versuchsdauer wurde durch graphische Integration der Formel (1) gewonnen.

t gemessen	t berechnet	p_{N_2O}	p_{O_2}	Relative Reaktions- geschwindigkeit $\frac{d(\ln p)}{dt}$
Messung 1. Ohne O_2 -Zusatz.				
0	0.0	0.093	0.000	0.350
1	0.98	0.079	0.007	0.123
3	3.1	0.062	0.0155	0.110
5	5.1	0.050	0.0215	0.107
8	8.2	0.036	0.0285	0.104
11	10.7	0.028	0.0325	0.102
15	15.1	0.018	0.0375	0.101
20	19.3	0.012	0.0405	0.100
30	29.5	0.005	0.0440	0.099
Messung 2. Mit O_2 -Zusatz.				
0	0.0	0.061	0.047	0.0990
1	1.05	0.055	0.050	0.0980
3	3.1	0.045	0.055	0.0975
5	4.5	0.039	0.058	0.0970
7	7.6	0.029	0.063	0.0965
9	8.7	0.026	0.0645	0.0960
11	10.5	0.022	0.0665	0.0955
14	14.5	0.015	0.070	0.0950
17	16.9	0.012	0.0715	0.0950
20	20.0	0.009	0.073	0.0945
25	26.3	0.005	0.075	0.0945

Tabelle 3 enthält die für die verschiedenen Temperaturen geltenden Konstanten. Tabelle 2 mag als Beispiel für die Übereinstimmung von Messung und Berechnung dienen. Fig. 1 gibt eine Übersicht über das gesamte Temperaturbereich von 1260 bis 1850°. In diesem Diagramm ist die Zeit als Abszisse, das Druckverhältnis $\frac{p}{P_0}$ des Stickoxyduls als Ordinate aufgetragen; die ausgezogenen Kurven sind nach Formel (1) berechnet, die markierten Punkte entsprechen den Beobachtungen.

Tabelle 3.

Temp. abs.	$C = \beta \cdot K_0$	$A = F K_1$	$B = F K_2$
1130	184	0.325	0.0509
1260	62.0	0.350	0.0793
1365	33.1	0.360	0.0942
1480	17.35	0.375	0.129
1635	8.90	0.390	0.142
1850	3.27	0.430	0.212

Im Gebiet höherer Sauerstoffdrucke versagt diese Art der Wiedergabe. Die untere Grenze dieses Gebiets ist nicht scharf zu erfassen; sie erstreckt sich zwischen 1100° und 1400° von 0.01 bis 0.1 mm Hg Sauerstoffdruck. Wird diese Grenze überschritten, so erfährt die rela-

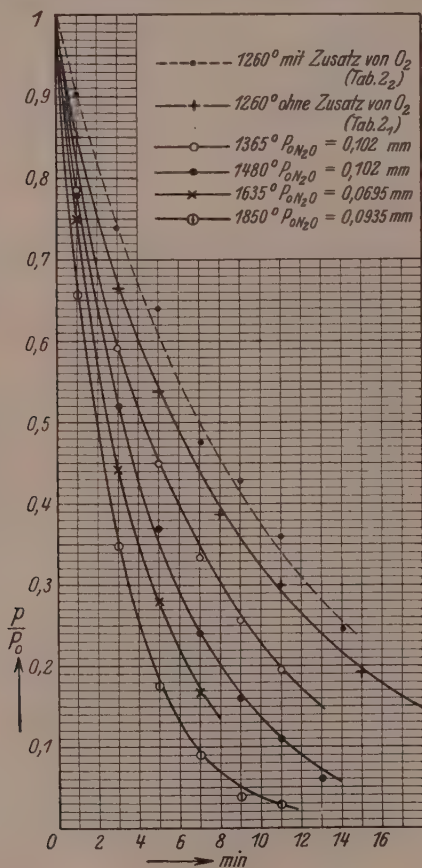


Fig. 1.

tive Reaktionsgeschwindigkeit eine plötzliche Änderung, um dann im weiteren Reaktionsverlauf konstant zu bleiben. In diesem Druckbereich befolgt die Zerfallsreaktion die einfache Gesetzmässigkeit:

$$-\frac{dp_{N_2O}}{dt} = k_3 \cdot p_{N_2O} \quad (2)$$

Der Anschluss an die Messungen gelingt mit folgenden Werten von k_3 , die in Tabelle 4 angeführt werden.

Tabelle 4.

Temp. abs.	k_3
1130	0.0378
1205	0.0480
1260	0.0576
1365	0.138

Der sprungartige Wechsel der Reaktionsgeschwindigkeit ist aus den in Fig. 2 und 3 wiedergegebenen Beispielen zu ersehen.

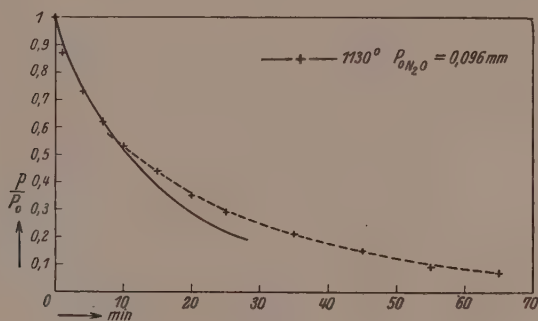


Fig. 2.

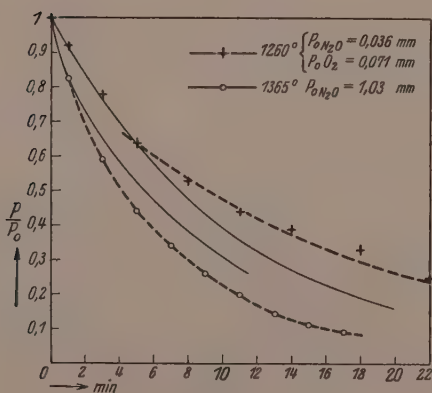


Fig. 3.

Deutung der Formeln für den Reaktionsablauf.

Das Wesentliche der Versuchsergebnisse lässt sich dahin zusammenfassen, dass die Wirksamkeit des Katalysators (charakterisiert durch die relative Reaktionsgeschwindigkeit) mit zunehmendem Sauerstoffdruck abnimmt und sich einem Grenzwert nähert. Zur Erklärung des Tatbestands kommt man mit folgenden Annahmen durch. Vermöge der Adsorptionskräfte werden die N_2O -Moleküle genügend lange festgehalten, so dass während ihres Aufenthalts an der Oberfläche die Aktivierung mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zustande kommt. Im vorliegenden Beispiel einer Adsorptionskatalyse bestehen in der Oberfläche gleichzeitig zwei verschieden wirksame Teile nebeneinander, nämlich die anfänglich wirksame Fläche (wahrscheinlich reines Pt) und die äussere Oberfläche des adsorptiv gebundenen Sauerstoffs.

Im besonderen nehmen wir an, dass die adsorbierte N_2O -Menge bei den vorliegenden Drucken sehr klein und daher dem N_2O -Druck proportional ist, und dass infolgedessen eine Verdrängung des adsorbierten Sauerstoffs durch das Stickoxydul nicht stattfindet. Ferner rechnen wir, abweichend von HINSELWOOD und PRITCHARD, damit, dass der Sauerstoff bei den angewandten niedrigen Drucken nur in atomarer Form adsorbiert wird. Denn mit der von HINSELWOOD und PRITCHARD benutzten Formel für die Adsorption von molekularem Sauerstoff ist kein Anschluss an die Beobachtungen zu gewinnen.

Bedeutet β den Flächenbedarf von 1 Grammatom adsorbiertem Sauerstoff, Γ_0 die pro Quadratcentimeter adsorbierte Zahl von Molen O und K_0 die Verteilungskonstante der Sauerstoffadsorption am Platin, so wird die Flächendichte des adsorbierten O im Anschluss an LANGMUIR¹⁾ wiedergegeben durch die Formel:

$$\Gamma_0 = \frac{K_0 \cdot \sqrt{p_{O_2}}}{1 + \beta \cdot K_0 \cdot \sqrt{p_{O_2}}} \quad (3)$$

Ist F die für den N_2O -Zerfall wirksame Oberfläche, so besitzt der Sauerstoffkatalysator die Oberfläche $F \cdot \beta \cdot \Gamma_0$, der unbedeckte Katalysator die Fläche $F \cdot (1 - \beta \Gamma_0)$.

Von den adsorbierten Molekülen wird demgemäss ein bestimmter Bruchteil reagieren, der Rest verdampft in den Gasraum zurück.

¹⁾ I. LANGMUIR, J. Am. chem. Soc. **40**, 1361. 1918. Trans. Farad. Soc. **17**, 621. 1921.

Dann ist der von beiden Katalysatoren in der Zeiteinheit bewirkte Druckabfall:

$$-\frac{dp_{N_2O}}{dt} = F \cdot (1 - \beta \Gamma_0) \cdot K_1 \cdot p_{N_2O} + F \cdot \beta \cdot \Gamma_0 \cdot K_2 \cdot p_{N_2O},$$

worin sich die Konstante K_1 auf den N_2O -Zerfall am unbedeckten und K_2 auf den Zerfall am mit O bedeckten Pt bezieht. Durch Einführung von Γ_0 aus Gleichung (3) erhält man dann:

$$-\frac{dp_{N_2O}}{dt} = p_{N_2O} \cdot \frac{F \cdot K_1 + F \cdot K_2 \cdot \beta \cdot K_0 \cdot \sqrt{p_{O_2}}}{1 + \beta \cdot K_0 \cdot \sqrt{p_{O_2}}} \quad (4)$$

in formaler Übereinstimmung mit Gleichung (1).

Die Deutung der empirischen Formeln auf Grund der Annahme einer gleichmässigen flächenhaften Adsorption darf nicht als zwingend betrachtet werden. Denn der als wirksame Oberfläche eingeführte Faktor F tritt nur in Kombination mit den anderen Faktoren K_1 und K_2 auf. Es kann daher weder über die Grösse F noch über K_1 oder K_2 im einzelnen etwas ausgesagt werden. Die Grösse F kann im Sinne der LANGMUIRSchen Adsorptionstheorie sowohl auf zusammenhängende Flächenstücke, wie auf Linien oder verstreute Punkte bezogen werden, ohne dass die formelmässige Darstellung eine Abänderung erleidet. Auch die Annahme, dass K_1 und K_2 für die verschiedenen Teile der Katalysatorfläche überall dieselben Werte haben, ist aus der Formel nicht eindeutig zu erschliessen.

Bei der Adsorption führt bekanntlich das Zusammenwirken verschieden stark aktiver Flächenbestandteile zu einer nach der FREUNDLICHschen Formel darstellbaren Adsorptionsisotherme¹⁾. Dass diese Gestalt der Adsorptionsisotherme bei heterogenen Gasreaktionen nicht in Erscheinung tritt, dürfte seine Ursache in folgenden Umständen haben. Die Punkte verschieden langer Verweilzeit auf der Oberfläche sind zugleich Punkte verschiedener Lebensdauer des adsorbierten Moleküls. Da mit schwacher Adsorption im allgemeinen auch nur eine schwache Verzerrung des Moleküls verknüpft ist, so entspricht einer kurzen Verweilzeit eine lange Lebensdauer und umgekehrt; d. h. die an schwach aktiven Stellen adsorbierten Moleküle verdampfen in der Mehrzahl ohne zu reagieren, sofern sie nicht zu benachbarten Feldern grösserer Aktivität abwandern²⁾. Dagegen werden die mit grösserer

¹⁾ Vgl. z. B. E. HÜCKEL, Adsorption und Kapillarkondensation, S. 164. Leipzig 1928. ²⁾ H. CASSEL, Naturw. 14, 103. 1926.

Verweilzeit gebundenen Moleküle unter der Einwirkung stärkerer Adsorptions- und Deformationskräfte grösstenteils zerfallen. Der Unterschied zwischen Stellen schwacher Adsorption und Stellen starker Adsorption muss also, durch die heterogene Reaktionsgeschwindigkeit gemessen, derart verschärft erscheinen, dass man praktisch mit der Unterscheidung zweier Flächenbestandteile auskommt, die dadurch gekennzeichnet sind, dass entweder die mittlere Lebensdauer grösser oder kleiner als die mittlere Verweilzeit ist. Erstere sind praktisch inaktiv, letztere verhalten sich in solcher Weise aktiv, als ob nur eine Art aktiver Zentren vorhanden wäre, an denen praktisch jedes einmal adsorbierte Molekül auch zerfällt. Wir nähern uns damit der von LANGMUIR in seinen älteren Arbeiten entwickelten Vorstellung. Unter diesen Voraussetzungen wäre die Stossausbeute (siehe Tabelle 5) zu deuten als derjenige Teil der Katalysatorfläche, der bei der betreffenden Temperatur aktiv ist.

Tabelle 5. Stossausbeuten an den beiden Katalysatoren.

Temp. abs.	Reines Platin	Bedecktes Pt
1130	0.0028	0.00043
1260	0.0030	0.00067
1365	0.0031	0.00080
1480	0.0032	0.00109
1635	0.0033	0.00120
1850	0.0036	0.00180

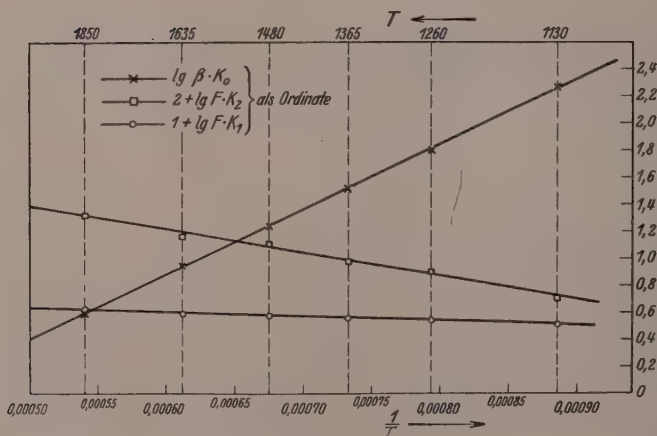


Fig. 4.

Die Logarithmen der Konstanten $F \cdot K_1$, $F \cdot K_2$ und $\beta \cdot K_0$ lassen sich mit sehr guter Näherung als lineare Funktionen von $\frac{1}{T}$ darstellen (siehe Fig. 4). Aus dem Diagramm ergeben sich folgende zahlenmässige Beziehungen:

$$\beta \cdot K_0 = 0.01095 \cdot e^{\frac{21700}{RT}}, \quad (5)$$

$$F \cdot K_1 = 0.565 \cdot e^{-\frac{1200}{RT}}, \quad (6)$$

$$F \cdot K_2 = 1.02 \cdot e^{-\frac{6400}{RT}}. \quad (7)$$

Ist die Deutung der Formel (1) richtig, so ist aus Gleichung (5) die Adsorptionswärme des Sauerstoffs zu entnehmen:

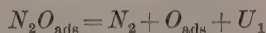
$$\frac{1}{2}O_2 = O_{\text{ads}} + 21700 \text{ cal.} \quad (8)$$

Man könnte ferner daran denken, aus der Temperaturabhängigkeit des Reaktionsablaufs für die Prozesse an den verschiedenen Katalysatorflächen „effektive“ Aktivierungswärmen zu berechnen.

Dieses bei homogenen Gasreaktionen einwandfreie Verfahren ist bei heterogenen Gasreaktionen nicht anwendbar, weil die wirksame Oberfläche bzw. die Zahl der aktiven Zentren selbst von der Temperatur abhängt¹⁾.

Das Verhalten bei höheren Sauerstoffdrücken lässt sich vielleicht durch die Annahme erklären, dass der am Platin bei niedrigen Sauerstoffdrücken in „gasförmiger“ monoatomarer Schicht adsorbierte Sauerstoff bei höherem Druck in eine gitterartig geordnete Phase übergeht. Die Reaktion erfährt bei diesem Zustand des Katalysators keine merkliche Hemmung durch Sauerstoff niederen Druckes. Dies steht im Einklang mit dem Befund von HINSHELWOOD und PRITCHARD wonach Adsorption molekularen Sauerstoffs erst bei 1000mal grösseren Drücken festzustellen ist.

Was schliesslich den Reaktionsmechanismus betrifft, so wird man als primäre Zerfallsreaktion am reinen Platin den Vorgang



annehmen dürfen. U_1 ergibt sich aus den thermochemischen Beziehungen

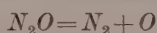
$$2N_2O = 2N_2 + O_2 + 43000 \text{ cal (LANDOLT-BÖRNSTEIN)}$$

und

$$O_2 = 2O_{\text{ads}} + 43400 \text{ cal [aus Gleichung (5)].}$$

¹⁾ Vgl. z. B. H. CASSEL, Z. Elektrochem. **34**, 536. 1928.

Unter der Voraussetzung, dass die Adsorptionswärme des Stickoxyduls 5000 cal nicht überschreitet, erhält man so für U_1 = etwa 38000 cal. Dieser exothermen Reaktionswärme steht die endotherme Energie von etwa 55000 cal für die homogene Gasreaktion



gegenüber¹⁾.

Den Prozess an der mit Sauerstoff bedeckten Fläche kann man sich am einfachsten als Reaktion mit dem adsorbierten Sauerstoffatom vorstellen:



Aus den oben angeführten thermochemischen Beziehungen ergibt sich, dass U_2 ungefähr gleich der Adsorptionswärme des N_2O sein muss, dass diese Reaktion also mit etwa 5000 cal endotherm ist.

¹⁾ M. VOLMER und H. KUMMEROW, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 141. 1930.

Berlin, Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule.
1. Juli 1930.

Untersuchungen über Carbide.

I. Die Kristallstruktur der Carbide MeC_2 .

Von

M. v. Stackelberg.

(Mit 14 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 7. 1930.)

1. Einleitung. S. 437, 2. Die röntgenographische Untersuchung des CaC_2 , SrC_2 und BaC_2 , S. 440, 3. Betrachtungen zum Strukturmodell des CaC_2 , S. 460, 4. Die Carbide LaC_2 , CeC_2 , PrC_2 , NdC_2 , S. 464, 5. Das Thoriumcarbid ThC_2 , S. 466, 6. Die Acetylide $NaHC_2$ und KHC_2 , S. 470, 7. Zusammenfassung. S. 473.

1. Einleitung.

Seit den grundlegenden Arbeiten von ALFRED WERNER befestigt sich in der Chemie immer mehr die Ansicht, dass die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen durch zwei mehr oder weniger getrennt diskutierbare Faktoren bedingt ist: einerseits durch die „Wertigkeit“, die eine spezifische Eigenschaft jeder Atomart ist und mit dem Bau der Elektronenhülle zusammenhängt, andererseits durch die „Packung“, die durch die Grössenverhältnisse bedingt ist. A. v. ANTROPOFF¹⁾ hat an Hand der Carbide gezeigt, dass sich die festen Verbindungen einerseits in „Valenzverbindungen“ und andererseits in „Atom- oder Packungsverbindungen“, bei denen die Wirkung der Valenzelektronen ganz oder fast ganz zurücktritt, einteilen lassen.

Es scheint gewisse Gittertypen zu geben, die besonders bevorzugt werden, und die die Fähigkeit haben, die ihnen entsprechende Zusammensetzung einer Verbindung zu erzwingen, in weitgehendem Masse unabhängig von der gewöhnlichen Wertigkeit der Komponenten. Es sei hier nur an die metallischen Carbide und Nitride der *Ti*-, *V*- und *Cr*-Gruppe mit *NaCl*-Gitter und an die grosse Gruppe der im Pyritgitter kristallisierenden Sulfide, Arsenide und Antimonide erinnert. Es scheint demnach möglich, dem von V. M. GOLDSCHMIDT²⁾ aufgestellten Satz: „Der Bau eines Kristalles ist bedingt durch Mengenverhältnis, Grössenverhältnis und Polarisations-eigenschaften seiner

¹⁾ A. v. ANTROPOFF, Z. Elektrochem. **34**, 533. 1928; vgl. auch A. v. ANTROPOFF und M. v. STACKELBERG, „Atlas der physikalischen und anorganischen Chemie“, Verlag Chemie 1929, S. 51. ²⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VIII, S. 13. 1927.

Eine nicht der normalen Wertigkeit entsprechende Zusammensetzung liegt bei den Carbiden der seltenen Erden vor¹⁾. In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, auf eine Untersuchung von DAMIENS²⁾ hinzuweisen, die es wahrscheinlich macht, dass auch eine Verbindung CeC_3 (richtiger $Ce_2(C \equiv C)_3$) existiert: Erhitzt man CeO_2 im Lichtbogen mit einer zur vollständigen Überführung in Carbid unzureichenden Menge Kohlenstoff, so bildet sich eine feste Lösung von Cercarbid in Ce_2O_3 . Löst man dieses Reaktionsprodukt in Säuren, so entwickelt sich reines Acetylen (kein Wasserstoff), ein Zeichen dafür, dass das Cer in der dreiwertigen Stufe vorhanden ist. Im gelösten Zustand muss demnach das Cercarbid eine der normalen Wertigkeit entsprechende Zusammensetzung haben; erst bei der Kristallisation des Carbids wird ein Drittel des Kohlenstoffs abgeschieden (CeC_2 ist stets graphithaltig).

Das durch das Gitter chemisch ausser Funktion gesetzte dritte Valenzelektron dieser Carbide verursacht augenscheinlich die metallischen Eigenschaften dieser Carbide der seltenen Erdmetalle: Sie leiten die Elektrizität gut, sind metallisch glänzend und undurchsichtig.

Man kann die seltenen Erdmetalle in den Carbiden als zweiwertig bezeichnen. Genau genommen ist aber eine solche Aussage nicht zweckentsprechend. Man müsste dann im (ebenfalls metallischen) Ag_2F^3) das Silber als $1/2$ wertig bezeichnen. Insbesondere zeigen aber die intermetallischen Verbindungen, dass man Wertigkeiten nicht ohne weiteres aus der Zusammensetzung von Verbindungen ableiten darf. Es gibt andere Verbindungen seltener Erdmetalle, in denen diese im exakten Sinne der Bezeichnung als zweiwertig angesehen werden müssen; das sind die Halogenide von *Sm*, *Eu*, *Yb*, die richtige Salze, reine Valenzverbindungen sind⁴⁾.

¹⁾ In Silicaten vertreten die seltenen Erdmetalle nicht das *Al* isomorph, sondern — wegen der Gleichheit der Ionenradien — das zweiwertige *Ca* (vgl. F. MACHATSCHKI, Ctbl. Min. 1930, 158. ²⁾ A. DAMIENS, Bl. Soc. chim. France 15, 370. 1914. ³⁾ H. OTT, H. SEYFARTH, Z. Krist. 67, 430. 1928. ⁴⁾ G. JANTSCH, H. RÜPING, W. KUNZE, Z. anorg. Ch. 161, 210. 1927. W. KLEMM, J. ROCKSTROH, Z. anorg. Ch. 176, 181. 1928. W. KLEMM, Z. anorg. Ch. 184, 352. 1929. W. PRANDTL, H. KÖGL, Z. anorg. Ch. 172, 265. 1928. Die Wertigkeitsstufen der seltenen Erdmetalle zeigen durch den Elektronenbau bedingte Unterschiede der Elemente, die Zusammensetzung der Carbide zeigt hingegen keine Unterschiede, sie ist nicht durch die „Wertigkeit“, sondern durch die „Packung“ bedingt.

Als die Untersuchungen der Carbide MeC_2 begonnen wurden, lag eine Strukturbestimmung des CaC_2 von DEHLINGER und GLOCKER¹⁾ vor. Wie sich herausgestellt hat, ist die von diesen angegebene kubische Struktur nicht zutreffend. CaC_2 kristallisiert vielmehr tetragonal. Der Irrtum, dem auch ich zuerst verfallen war, erklärt sich durch einen eigenartigen Aufbau der untersuchten Carbidspaltstücke. Diese sind Polykristalle, in denen die tetragonalen Kriställchen in drei rechtwinklig zueinander stehenden Richtungen liegen²⁾.

2. Die röntgenographische Untersuchung des CaC_2 , SrC_2 und BaC_2 .

a) Die Darstellung der Carbide. Allgemeines über die röntgenographische Untersuchung.

Die Darstellung der Carbide erfolgte in einem elektrischen Lichtbogenofen. Der Lichtbogen wurde in einem Graphittiegel erzeugt, in welchen das Reaktionsgemisch eingetragen wurde. Der Ofen wurde mit Wechselstrom von 110 Volt betrieben. Zum Schmelzen der reagierenden Massen wurden 150 bis 200 Amp. gebraucht.

Zur Carbidarstellung wurde ein Gemisch des betreffenden Metalloxyds (bzw. Carbonats) mit der zur Bildung von CO und Carbid erforderlichen Menge Kohlenstoff benutzt. Es wurde entweder Kienruss (0·24% Aschegehalt) angewandt oder Graphitpulver (0·33% Aschegehalt), das wegen des geringeren Volumens vorzuziehen ist. Das Gemisch wurde mit etwas Stärke und Wasser angerührt und unter Rühren eingedampft. Die dann noch im Trockenschrank getrocknete Masse bestand aus Brocken, die sich mit dem Porzellanlöffel in den Tiegel einfüllen liessen, ohne vom entwickelten CO hinausgeblasen zu werden. Dies Verfahren ist einfacher als das meist empfohlene Pillendrehen aus dem mit Terpentinöl angefeuchteten Pulvergemisch.

Für die röntgenographische Untersuchung wurden ausser den selbst hergestellten Carbiden des Ca , Sr und Ba auch technisches CaC_2 und das S. 440 (Anm. 2) erwähnte 96% ige, sehr gut kristallisierte CaC_2 benutzt. Die Carbide mussten auch während der Aufnahme vor Luftfeuchtigkeit geschützt werden.

Für die Pulveraufnahmen wurde die Substanz im Achatmörser unter mit Natrium getrocknetem Paraffinöl gepulvert. Hierauf wurde der entstandene Brei

¹⁾ U. DEHLINGER, R. GLOCKER. Z. Krist. **64**, 296. 1926. ²⁾ Die Lösung des Problems gelang erst durch ein besonders gut kristallisiertes CaC_2 -Präparat der Bayrischen Stickstoffwerke in Berlin, das mir die Herren Prof. Dr. R. GLOCKER und Dr. U. DEHLINGER zur Verfügung stellten. Hierfür und für die mir in lebenswürdigster Weise gewährte Einsicht in ihr Untersuchungsmaterial möchte ich ihnen auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

aus Carbidpulver und Öl in dünnwandige (Glaskapillaren¹⁾) oder in Röhren aus LINDEMANN-Glas²⁾ eingesaugt. Die Enden der Röhren wurden mit Siegellack oder Plastillin verschlossen. Die LINDEMANN-Glas-Röhren haben den Vorzug, dass sie dickwandiger und daher weniger zerbrechlich sind. Ausserdem war das innere Lumen bedeutend enger als bei den Glaskapillaren (etwa $\frac{1}{4}$ mm), so dass die DEBYE-Ringe der Aufnahmen schärfer wurden.

Für die Einkristallaufnahmen wurden aus der Carbidmasse unter Paraffinöl mit dem Messer würfelige Stückchen von etwa $\frac{1}{2}$ mm Kantenlänge herausgespalten. Unter dem Mikroskop wurden die am einheitlichsten aussehenden herausgesucht und hierauf in die oben erwähnten Glasröhren einzeln eingeschmolzen. Da sie mit Paraffinöl befeuchtet waren, hafteten sie an der Innenwand des Röhrens, so dass eine Verschiebung während des Justierens und während der Aufnahme nicht eintrat. Justiert wurden sie auf dem Goniometerkopf mit einem Doppelkreisgoniometer. Wegen der rauhen Oberfläche der Spaltstücke konnten die zum Justieren üblicherweise benutzten Reflexbilder nicht erzielt werden. Es wurde daher mit Hilfe des Fadenkreuzes im Mikroskop nach den Kanten des Spaltstückes justiert. Zur Kontrolle wurden die Stellungen des stärksten Glanzes der Spaltstückflächen im Lichte der Goniometerlampe herangezogen. Fehler in der Justierung von einigen Graden liessen sich auf diese Weise nicht immer vermeiden.

Für die Pulveraufnahmen wurde ausschliesslich Kupfer- K_{α} -Strahlung benutzt, meist mit einem Nickelfilter zur Unterdrückung der K_{β} -Strahlung. An Aufnahmekammern standen zwei DEBYE-Kameras mit einem Durchmesser des Filmzylinders von 57.4 mm bzw. 114.8 mm zur Verfügung. Die Präparate wurden während der Aufnahme gedreht. Zur Erhöhung der Messgenauigkeit wurde dem Carbid bei einem Teil der Aufnahmen getrocknetes $NaCl$ oder KCl als Eichsubstanz zugefügt.

Für die Einkristallaufnahmen wurde Molybdän- K -Strahlung verwandt, da die Kupferstrahlung keine brauchbaren Aufnahmen lieferte. Dies liegt wahrscheinlich an der geringen Eindringungstiefe der Kupferstrahlung in das Präparat, wodurch nur die durch die Spaltung aufgerauhte Oberfläche zur Wirkung kommt. Für die Aufnahmen stand eine Kamera nach WEISSENBERG-BÖHM zur Verfügung, die sowohl für die Schichtlinienaufnahmen (mit festgestelltem Filmzylinder) als auch für die „vollständigen Strukturdiagramme“ nach WEISSENBERG benutzt wurde. Der Durchmesser des Filmzylinders beträgt 72 mm. Da jedoch der Film nur durch einen Pappzylinder gehalten wurde, arbeitet diese Kamera weniger genau als die erwähnten DEBYE-Kammern.

Für die Aufnahmen stand ein Röntgenapparat für Strukturuntersuchungen der Firma Siemens-Reiniger-Verfa zur Verfügung.

b) Die Ergebnisse der Spaltstückaufnahmen. Die rechtwinklige Verwachsung der Kristalle.

Die Deutung der Röntgenfilme wurde durch den Umstand erschwert, dass die Drehkristallaufnahmen (Schichtlinienaufnahmen) der

¹⁾ „Glaskapillaren nach MARK“ von Hanff & Bust. ²⁾ Die Röhren aus LINDEMANN-Glas wurden mir von der Firma C. H. F. Müller in Hamburg freundlich hergestellt und überlassen.

aus der Carbidmasse herausgespaltenen rechtwinkligen Spaltstücke bei Drehung um jede der Kanten stets dasselbe Röntgenbild ergaben, daher den Beweis einer kubischen Struktur zu erbringen schienen. Die Untersuchungen gingen also lange von der Voraussetzung aus, dass die von DEHLINGER und GLOCKER angegebene Struktur wenigstens in bezug auf das Kristallsystem richtig ist, obgleich mir verschiedene Widersprüche hiergegen bekannt waren. Erst die Untersuchung des obengenannten 96%igen CaC_2 brachte die Lösung des Problems, da es einerseits möglich war, WEISSENBERG-Aufnahmen herzustellen und andererseits Pulveraufnahmen, die nahezu frei von Verunreinigungslinien waren.

Die WEISSENBERG-Aufnahmen vom CaC_2 . Mit Spaltstücken aus dem 96%igen CaC_2 wurden vier WEISSENBERG-Aufnahmen gemacht: je eine Aufnahme des Äquators und der ersten Schichtlinie bei Drehung des Spaltstückes einmal um eine Kante (Drehung um $[100]$) und einmal um die Halbierungslinie zweier der rechtwinkligen Kanten (Drehung um $[110]$).

Die Reflexpunkte auf diesen Filmen waren alle zu etwa 10 bis 15 mm langen Strichen parallel der Mittellinie des Films auseinandergezogen (siehe Fig. 1 bis 3). Vor allem aber war jeder Reflex anscheinend doppelt bis dreifach vorhanden. Ein Reflex jedes dieser beieinanderliegenden Dubletts oder Tripletts liess sich kubisch auswerten. Die Deutung der übrigen ergab sich erst durch die Entdeckung, dass die Diagramme die Überlagerung zweier Diagramme eines tetragonalen Kristalls bei Drehung um zwei zueinander senkrechte Achsen darstellen. Da diese Überlagerung auf vielen Drehdiagrammen bei Verwendung verschiedener Spaltstücke stets auftrat, muss das CaC_2 stets aus einem Konglomerat von tertagonalen Kriställchen bestehen, die mit ihren (100)-, (010)- und (001)-Flächen, also mit senkrecht zueinander in drei Richtungen des Raumes stehenden kristallographischen Hauptachsen verwachsen sind. Die Grösse dieser Kriställchen muss klein sein gegenüber der Grösse der verwandten Spaltstücke (etwa $\frac{1}{2}$ mm Kantenlänge), denn das Intensitätsverhältnis der Reflexe von den verschieden gerichteten Kristallen war auf allen Filmen nicht merklich verschieden; die Zahl der Kriställchen im Spaltstück muss also so gross sein, dass die statistische Gleichberechtigung aller drei Lagen der Kriställchen auch zu einer annähernd gleich starken Vertretung aller drei Richtungen im Spaltstück führt. Mit dem Polarisationsmikroskop konnte

dann nachgewiesen werden (siehe weiter unten), dass die Grössen der einheitlichen Kriställchen von der Grössenordnung 10^{-2} mm sind: Die meisten der unter dem Polarisationsmikroskop untersuchten Körnchen des gepulverten Carbid (die etwa einen Durchmesser von 10^{-2} mm hatten) waren aus mehreren verschieden orientierten Partien zusammengesetzt, manche bestanden aus einer grossen Zahl von Lamellen mit verschieden orientierter optischer Achse.

Diese sehr eigentümliche Verwachsungsart ist meines Wissens zum erstenmal beobachtet worden. Es handelt sich nicht um Zwillingsbildung, sondern um die Verwachsung zweier kristallographisch nicht gleichwertiger Flächen, also einer Erscheinung, die in Parallele zu setzen ist der orientierten Verwachsung zweier verschiedener Substanzen oder den „Faserstrukturen“, wie sie bei Metallen nach mechanischer Beanspruchung beobachtet werden. Nachgewiesen wurde diese Verwachsung beim 96 % igen CaC_2 und bei den selbst hergestellten Carbiden SrC_2 und BaC_2 . Sie ist also bei den Carbiden aller Erdalkalimetalle vorhanden und nicht an eine bestimmte Darstellungsart gebunden. Wir besprechen diese Erscheinung noch später an Hand des Strukturmodells des CaC_2 .

Die WEISSENBERG-Aufnahmen¹⁾ unterscheiden sich von den gewöhnlichen Drehdiagrammen (Schichtlinienaufnahmen) dadurch, dass alle Schichtlinien bis auf eine abgeblendet werden, und dass der Film während der Aufnahme parallel der Filmzylinderachse und somit auch der Drehachse des Kristalls fortbewegt wird. Und zwar ist diese Bewegung gekoppelt mit der Drehung des Kristalls: Bei der benutzten Kamera verschiebt sich der Film um 1 mm bei Drehung des Kristalls um 1° . Die senkrechte Entfernung eines Reflexpunktes von der Mittellinie des Films (der Spur des Primärstrahles) ist also durch die BRAGG'sche Reflexionsbedingung gegeben. Die andere Koordinate des Reflexpunktes auf dem Film (parallel zur Mittellinie des Films) hängt von der Winkelstellung der reflektierenden Netzebenenschar ab.

Betrachten wir zunächst die WEISSENBERG-Aufnahme des Äquators bei Drehung des Spaltstückes um eine Kante (Fig. 1). Wir sehen auf einer Geraden die Reflexionen der Prismenfläche (200), (400), (600), (800), mit denen natürlich die Reflexionen von (020), (040), (060), (080) identisch sind. Auf derselben Geraden liegen aber auch die Reflexionen der Basis (002), (004), (006). Nach einer Drehung des

¹⁾ Vgl. J. BÖHM, Z. Physik **39**, 557. 1926.

Kristalls um 90° , also auf dem Film 90 mm weiter, wiederholen sich diese Reflexe. In der Mitte dazwischen, also im Winkelabstand von 45° , liegen die Reflexe vom Prisma zweiter Art: $(2\ 2\ 0)$, $(4\ 4\ 0)$, $(6\ 6\ 0)$,

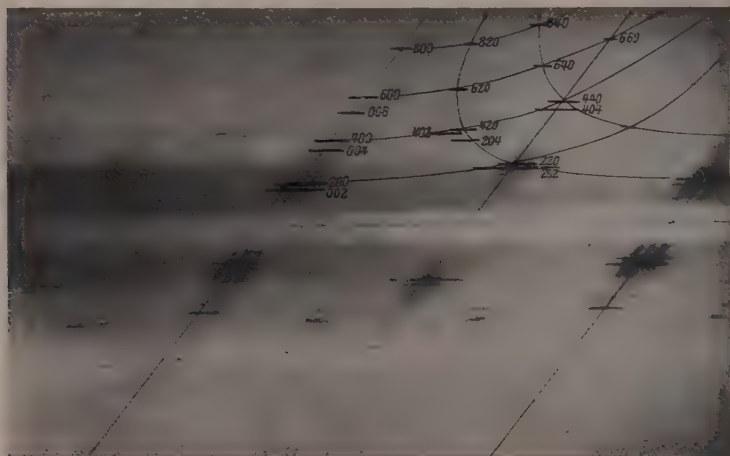


Fig. 1. WEISSENBERG-Aufnahme eines CaC_2 -Spaltstückes. Drehung um eine Kante. Äquator (vgl. Tabelle 2).

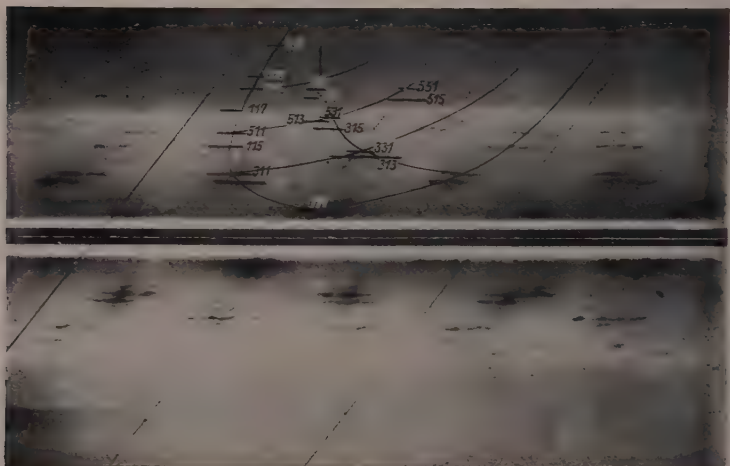


Fig. 2. WEISSENBERG-Aufnahme eines CaC_2 -Spaltstückes. Drehung um eine Kante. 1. Schichtlinie (vgl. Tabelle 3).

auch hier aber ausserdem die Reflexe von (202), (404), die von Kriställchen herrühren, deren c -Achse senkrecht zur Drehachse steht. Während diese Reflexe durch die Verwachsung sozusagen verdoppelt sind, sind die Reflexe von Netzebenen mit drei ungleichen Indizes dreifach, wie z. B. (420), (402), (204). Diese drei Reflexe liegen nicht mehr auf einer Geraden parallel zu der Geraden mit den Reflexen (200)

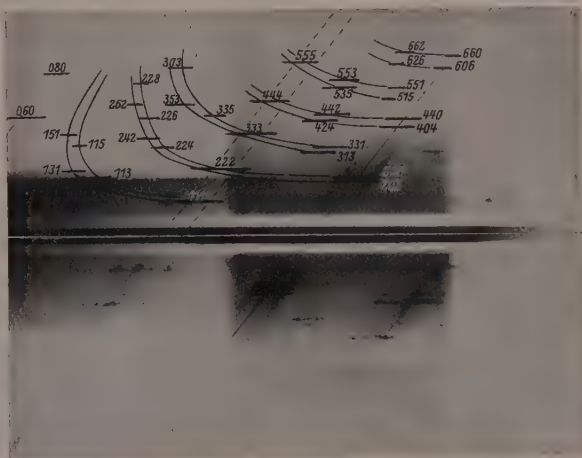


Fig. 3. WEISSENBERG-Aufnahme eines CaC_2 -Spaltstückes. Drehung um die Halbierungslinie zweier Kanten. Äquator.

bis (800). Tatsächlich werden die entsprechenden drei Netzebenenscharen bei rechtwinkliger Verwachsung der Kriställchen im Spaltstück nicht genau parallel liegen. Die Berechnung ergibt eine befriedigende Übereinstimmung mit der Beobachtung, wie die nachfolgenden Tabellen 2 und 3 und die Fig. 1 bis 3 zeigen¹⁾.

Zu den Abbildungen der Filme ist zu bemerken, dass bei der Reproduktion sehr viel Einzelheiten verloren gegangen sind. Es wurden daher die α -Reflexe auf einem Ausschnitt jedes Films mit Tusche verstärkt. Der Film Fig. 3 wurde nicht in seiner ganzen Ausdehnung gleich stark belichtet: man erkennt auf ihm ein Gebiet stärkerer Schwärzung infolge häufigerer Wiederholung der Belichtung, um auch Interferenzen höherer Ordnung zu erhalten.

¹⁾ Die beiden umfangreichen Tabellen der Äquator- und ersten Schichtlinienaufnahme bei Drehung des Spaltstückes um $[110]$ sind aus Raumgründen fortgelassen worden. In der Fig. 3 ist die Äquatoraufnahme abgebildet.

Tabelle 2. WEISSENBERG-Aufnahme eines CaC_2 -Spaltstückes bei Drehung um eine Kante (Drehung der verwachsenen Kriställchen um $[001]$, $[100]$, $[010]$). Mo-K -Strahlung. Äquatoraufnahme.

Vgl. Fig. 1.

I	II	III		IV		V	
		$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$		γ		hkl	
	x	gef.	ber.	gef.	ber.	fz.	rz. ¹⁾
m.	7.1	9.8	9.8	0	0	002 β	002 β
st.	8.1	12.8	12.4			002	002
m.	8.3	13.4	13.3			200 β	110 β
sst.	9.4	16.7	16.8			200	110
s.	16.2	50.1	49.6	0	0	004	004
s.	16.8	54.1	53			400 β	220 β
st.	19.0	68.7	67.1			400	220
s.	24.8	115	112	0	0	006	006
s.	25.6	123	119			600 β	330 β
m.	28.7	153	151			600	330
s.	39.2	271	269	0	0	800	440
s.	51	430	420	0	0	1000	550
m.	11.0	23.4	23.0			202 β	112 β
s.	11.6	26.1	26.4			220 β	200 β
st.	12.2	29.0	29.2	38	41	202	112
sst.	13.2	33.8	33.6	45	45	220	200
s.	23.9	108	107			440 β	400 β
s.	25.2	119	117	40	41	404	224
m.	27.0	135	134	45	45	440	400
ss.	41	297	302	45	45	660	600
ss.	16.5	52.1	52.1	30	30	204 β	114 β
m.	18.8	67.8	66.4 65.9	26–30	30 26.5	204 420 β	114 310 β
s.	20.5	79.7	79.5	22	23	402	222
m.	21.3	86.5	83.9	26.5	26.5	420	310
ss.	44.5	339	336	26.5	26.5	840	620
s.	26.2	128	129	22	21	206	116
ss.	30.0	165	163	14	16	602	332
m.	30.2	168	168	19	18.5	620	420
s.	40.2	284	286	14	14	820	530
sss.	31	179	179	34	38	406	226
s.	35	220	218	34	34	640	510

Erläuterungen zu den Tabellen 2 und 3.

Kolonne I: Intensität, geschätzt. sst. = sehr stark, st. = stark, m. = mittelstark, s = schwach, ss = sehr schwach, sss = gerade noch sichtbar.

Kolonne II: Abstand x (in Millimeter) des Reflexpunktes von der Mittellinie des Filmes.

¹⁾ Drehung der Kriställchen um $[001]$, $[110]$ bzw. $[\bar{1}10]$.

Tabelle 3. WEISSENBERG-Aufnahme wie bei Tabelle 2.
Aufnahme der ersten Schichtlinie. Vgl. Fig. 2.

I	II	III		IV		V	
		$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$		y		hkl	
		gef.	ber.	gef.	ber.	fz.	rz.
sst.	6.3	11.3	11.5	45	45 (41, 49)	111	101
s.	11.4	28.4	28.6			113 β	103 β
m.	12.8	33.8	35.5			311 β	211 β
st.	13.0	36.4	36.4	21	21	113	103
st.	14.7	44.7	45.1	18	18.5	311	211
s.	18.6	68.8	67.9			115 β	105 β
m.	21.2	88.4	86.2	13	13	115	105
m.	24.3	113	112	11	11	511	321
s.	29.4	162	161			117	107
s.	30.2	169	168			711 β	431 β
s.	34.2	213	213	7	8	711	431
sss.	38	259	261			119	109
ss.	40.2	284	?			?	
ss.	45.2	349	346	5	6	911	541
sss.	48	389	385			1111	1011
s.	16.6	55.3	55.0			313 β	213 β
m.	18.9	71.4	70.0			313	213
s.—m.	20.1	79.7	78.7	45	45	331	301
s.	22.0	93	94			315 β	215 β
ss.	23.8	109	108			513 β	323 β
m.	24.8	118	120			315	215
s.	26.8	137	137			513	323
s.	27.8	145	146	31	31	531	411
s.	32.6	195	195			317	217
s.	36.2	237	238	24	23	713	431
			246			731	521
s.	32.0	189	187			515	325
ss.	34.1	212	213	45	45	551	501
1)	5.5	9.6	?			?	

Kolonne III: Die gefundenen und berechneten $\sin^2 \vartheta$ -Werte. Berechnet mit $a = 5.48$ und $c = 6.37$.

Kolonne IV: Der parallel zur Mittellinie in Millimeter gemessene Abstand y des Reflexpunktes (Mittelpunkt des Striches) von einer Nulllinie²⁾.

1) Ein diffuser Fleck von ganz anderem Aussehen wie die anderen Reflexe.

2) Als Nulllinie ist die Linie der ($h00$)-Reflexe beim Film Fig. 1 bzw. die der ($h0l$)-Reflexe beim Film Fig. 2 gewählt. Bei den Aufnahmen der ersten Schichtlinie ist y der Abstand des Schnittpunktes der Mittellinie des Films mit der Nulllinie vom Schnittpunkt der Mittellinie des Films mit der Verbindungslinie des Reflexpunktes mit dem auf der anderen Seite der Mittellinie liegenden korre-

Kolonne V: Die Indices der Netzebenen:

„fz“ bei Wahl der Spaltstückkanten als Koordinaten, wobei sich ein flächenzentrierter Elementarbereich ergibt. Da die flächenzentrierten tetragonalen Raumgruppen sich auch als raumzentrierte beschreiben lassen, sind auch die Koordinaten für diesen Elementarbereich unter „rz“ angegeben.

Die Schichtlinienaufnahmen vom CaC_2 . Schichtlinienaufnahmen wurden ebenfalls bei Drehung des Spaltstückes um eine Kante und um die Halbierungslinie zweier Kanten gemacht. Eine der ersteren ist in Fig. 4 abgebildet. Auch diese Drehaufnahmen zeigen

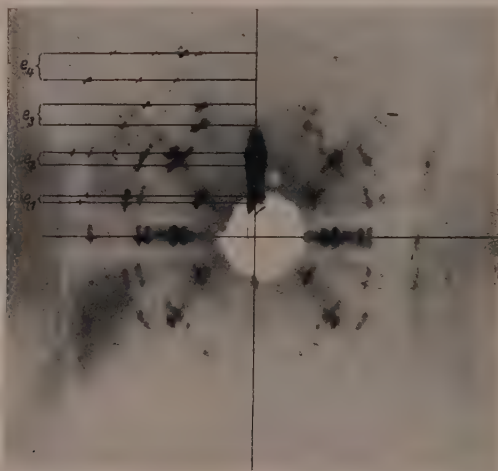


Fig. 4. Schichtlinienaufnahme eines CaC_2 -Spaltstückes. Drehung um eine Kante.

natürlich infolge der Kristallverwachsung das Bild der Überlagerung zweier Aufnahmen. In der Fig. 4 sind die doppelte Schar von Schichtlinien und die Punkte so eingezeichnet, wie sie sich aus der Berechnung ergeben. Die Übereinstimmung der Berechnung und der Beobachtung ist etwas schwer zu kontrollieren, weil die Punkte zu Bogen in Richtung der zugehörigen DEBYE-Linie ausgezogen sind. Dies liegt an den

spondierenden Reflexpunkt. Jede Fläche ist im allgemeinen auf jedem Film durch acht Punkte vertreten. In der Tabelle ist y nur für ein Punktpaar angegeben. Für die anderen drei Punktpaare beträgt der genannte Abstand: $-y$, $90-y$, $y-90$.

Berechnet wird y für die Filme Fig. 1 und 2 aus $\text{tg } y = \frac{k}{h}$ bzw. $\text{tg } y = \frac{l}{h} \cdot \frac{a}{c}$ für die Reflexe $(h k 0)$ bzw. $(h k l)$. Bei den hier fortgelassenen Ergebnissen der Drehung des Spaltstückes um $[110]$ ist die Berechnung komplizierter. Die Übereinstimmung mit der Beobachtung ist ebenso befriedigend.

unvermeidlichen Fehlern in der Justierung und an dem Umstand, dass die Kriställchen nicht genau parallel bzw. rechtwinklig zueinander liegen. Letzteres ergibt sich daraus, dass bei den WEISSENBERG-Aufnahmen an Stelle von Punkten Striche auftreten und wird weiter unten besprochen werden. Das Wesentliche in bezug auf die Schichtlinienaufnahmen ist aber die Möglichkeit, die Identität der Aufnahmen bei Drehung des Spaltstückes um verschiedene Kanten durch die Verwachungsart zu erklären.

Die Dreh- und WEISSENBERG-Aufnahmen vom SrC_2 und BaC_2 , von denen keine so guten Präparate vorlagen, wurden recht schlecht. Vom SrC_2 wurde eine Schichtlinien- und eine WEISSENBERG-Äquatoraufnahme bei Drehung des Spaltstückes um eine Kante gemacht. Die Schichtlinienaufnahme zeigte nur diffuse Flecke, deren Lage einem SrO -Drehdiagramm um $[001]$ entsprach. Bei der länger belichteten WEISSENBERG-Aufnahme finden sich ausser diesen diffusen Flecken noch einige schwache Striche (vom selben Aussehen wie bei den CaC_2 -Aufnahmen), die gute Übereinstimmung mit den erwarteten

Tabelle 4. SrC_2 -WEISSENBERG-Aufnahme des Äquators bei Drehung um eine Kante des Spaltstückes.

Intensität und Form des Interferenzflecks	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$		γ		Indices (fz.)
	gef.	ber.	gef.	ber.	
ss. Strich	8.8	8.9	0	0	$002\beta\ SrC_2$
s. „	11.4	11.3	0	0	$002\ SrC_2$
m. „	14.4	15.0	0	0	$200\ SrC_2$
ssst. diff. Fleck. . .	18.4	19.2	0	0	$200\ SrO$
ss. Strich	45	45	0	0	$004\ SrC_2$
ss. „	51	?	0		
ss. „	59	60	0	0	$400\ SrC_2$
m. diff. Fleck . .	76	77	0	0	$400\ SrO$
ss. „ „ . .	165	172	0	0	$600\ SrO$
n. Strich	24	26	45	45	$202\ SrC_2$
n. „	30	29	45	45	$220\ SrC_2$
n. diff. Fleck . .	37	38	45	45	$220\ SrO$
ssss. „ „ . .	(99)	?	45		
ssss. „ „ . .	(140)	153	45	45	$440\ SrO$
1. „ „ . .	95	96	24	26.5	$420\ SrO$
ssss. „ „ . .	(184)	192	18	18	$620\ SrO$

SrC_2 -Reflexen zeigen (aus $a = 5.81$ und $c = 6.68$ berechnet; vgl. die Pulveraufnahme). Die vorstehende Tabelle 4 enthält die Angaben.

Wenn die hier gegebene Deutung des Diagramms richtig ist, so ist damit für SrC_2 dieselbe Verwachsungsart wie bei CaC_2 nachgewiesen, ferner aber auch, dass SrC_2 und SrO orientiert zusammenwachsen können¹⁾.

Von BaC_2 wurde nur ein Drehdiagramm gemacht. Es waren lediglich die Punkte 002 und 200 zu sehen. Die $\sin^2 \vartheta$ -Werte betrugen $10.1 \cdot 10^{-3}$ bzw. $13.4 \cdot 10^{-3}$. Aus $a = 6.21$ und $c = 7.04$ (vgl. die Pulveraufnahme) berechnen sich die Werte $10.0 \cdot 10^{-3}$ bzw. $13.4 \cdot 10^{-3}$. Die Lage der Punkte beweist für BaC_2 ebenfalls die Verwachsungsart des CaC_2 ²⁾.

c) Die Ergebnisse der Pulveraufnahmen.

In der nachfolgenden Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Pulveraufnahmen von CaC_2 , SrC_2 und BaC_2 wiedergegeben. Die Angaben für CaC_2 basieren auf den beiden besten der hergestellten Filme. Der eine war mit technischem CaC_2 in der grossen DEBYE-Kamera mit $NaCl$ als Eichsubstanz gewonnen worden und diente zur genauen Bestimmung der $\sin^2 \vartheta$ -Werte; der andere Film war mit dem 96%igen Carbid hergestellt worden und diente für die Intensitätsangaben, die in Stufen von 0 bis 12 geschätzt wurden. Das technische Carbid hatte noch weitere Linien hervorgerufen, die vom Calciumoxyd und unbekannten Verunreinigungen stammten. Der Film vom 96%igen Carbid enthielt ausser den angegebenen nur eine sehr schwache Linie mit dem $\sin^2 \vartheta$ -Wert 0.350.

Zur Untersuchung von SrC_2 und BaC_2 standen mir nur selbst hergestellte Präparate zur Verfügung. Die Filme enthielten (ebenso wie die vom selbst hergestellten CaC_2) sehr viele und wechselnde Linien von Verunreinigungen, die wahrscheinlich aus dem Graphittiegel oder der Kohlelektrode des Ofens stammten. Der beste Film von SrC_2 zeigte 20 Verunreinigungslinien, von denen 9 SrO -Linien waren³⁾,

¹⁾ Es ist aus der thermischen und mikroskopischen Untersuchung des Systems $CaO-CaC_2$ bekannt, dass sich keine Mischkristalle bilden. Dies wird durch die vorliegenden Röntgenuntersuchungen für die Carbide des Ca und Sr bestätigt.

²⁾ Das BaC_2 enthielt keine röntgenographisch nachweisbare Oxydmenge. Vgl. die Pulveraufnahme.

³⁾ Da die SrO -Linien keine genaue Übereinstimmung mit den von W. GERLACH (Z. Physik 9, 184. 1922) angegebenen Gitterkonstanten von 5.10 \AA zeigten, wurde eine Neubestimmung gemacht. Gefunden wurde 5.14 \AA in guter Übereinstimmung mit dem mir erst nachträglich bekannt gewordenen Wert von 5.14_6 \AA nach V. M. GOLDSCHMIDT (Geochem. Verteilungsgesetze VIII, 1927).

Tabelle 5. Die Pulveraufnahmen von CaC_2 , SrC_2 , BaC_2 .

<i>hkl</i> (fz.)	CaC_2			SrC_2		BaC_2	
	Inten- sität gef.	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$		$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$		$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$	
		gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
111	4	54	54	47	48	41	42
002	4	60	59	53	53	47	48
200	12	79	79	71	70	63	61
202	8	137	137	121	123	109	109
220	5	158	158	136	140	124	123
113	5	171	171	154	154	137	137
311	3	212	212	187	189	164	165
222	5	218	216	195	193	169	170
004	$\frac{1}{2}$	232	234	209	212	188	190
204	$\frac{1}{2}$	311	312	282 {	282	250	251
400	$3\frac{1}{2}$	314	315		280	245	245
313	4	329	328	300	295	259	260
331	3	372 {	369	331 {	329	287	287
402			374		333	292	292
224	5	393 {	391	347 {	352	316	313
420			394		350	306	306
115	3	401	404	369	367	332	328
422	4	451	452	404	403	350	354
333	2	486	486	432	435	381	383
511	$\frac{1}{2}$	526 {	526	—	469	415	410
006			526	476	477	425	428
404	$\frac{1}{2}$	544	548	490	492	436	435
315	4	559	561	505	507	450	450
206	1	616	615	542 (SrO ?)	548	491 {	489
440	3	626 {	631	559 {	561		490
424			627		562	496	496
513	3	640	642	570	575	505	504
531	5	679 {	685	—	610	533	532
226			684	618 {	618	—	548
442	4	689	688		614	—	543
600		703	709	631	631	554	551
335	—	719	721	645	647	571	573
602	—	—	768	—	684	599	599
117	—	752	754	—	685	614 {	613
620	—	782	788	695	701		612
533	—	795	802	713	716	628	627
406	—	—	841	756 {	758	679	673
622	—	—	846		754	660	660

	<i>a</i>	<i>c</i>	$\frac{c}{a}$	Dichte	
				röntg.	pykn.
CaC_2	5.48	6.37	1.161	2.21	2.1 ¹⁾
SrC_2	5.81	6.68	1.150	3.26	3.19 ²⁾
BaC_2	6.22	7.06	1.134	3.90	3.75 ²⁾

1) E. SCHLUMBERGER, Z. angew. Ch. **39**, 215. 1926.

2) H. MOISSAN, C. r.

einige andere wahrscheinlich Graphitlinien. Der beste Film vom BaC_2 hatte 4 nicht erklärte Linien, darunter keine BaO -Linien.

Wahrscheinlich infolge von Koinidenzen mit Verunreinigungslinien sind die Intensitäten der SrC_2 -Linien schlecht reproduzierbar und widersprechen den Ergebnissen der Berechnung (siehe weiter unten). Die Intensitäten der BaC_2 -Linien zeigen eine befriedigende Übereinstimmung mit der Rechnung, bieten aber wegen des vorherrschenden Einflusses der Ba -Atome auf die Intensität wenig Interesse. In der Tabelle sind daher beim SrC_2 und BaC_2 die Intensitätsangaben fortgelassen.

d) Die möglichen Raumgruppen und Punktlagen. Die Auswertung der Linienintensitäten.

Aus den WEISSENBERG- und den DEBYE-Aufnahmen ergibt sich übereinstimmend folgendes Auslöschungsgesetz: Bei Verwendung von Koordinaten parallel den Spaltstückkanten erhalten alle Reflexe ungemischte Indices. Die Translationsgruppe ist also Γ'_q . Da sonst keine Auslöschungen vorhanden sind, kommen die Raumgruppen

$$D_{4h}^{17}, D_4^9, C_{4v}^9, C_{4h}^5, V_d^9, V_a^{11}, C_4^5, S_4^2$$

in Frage. Alle sieben Klassen des tetragonalen Kristallsystems sind in dieser Aufzählung vertreten. Eine Möglichkeit, die Kristallklasse zu bestimmen, ist nicht gegeben¹⁾.

Für die Ca -Atome kommt in allen Raumgruppen nur eine vierzählige flächenzentrierte²⁾ Lage ohne Freiheitsgrad in Frage. Im flächenzentrierten Elementarbereich können die C -Atome untergebracht werden:

I. in achtzähligen Lagen mit einem Freiheitsgrad,

II. in einer achtzähligen Lage mit einem Freiheitsgrad, der aber nur eine gemeinsame Verschiebung aller C -Atome gegen die Ca -Atome zulässt,

III. in achtzähligen Lagen ohne Freiheitsgrad und

IV. in zwei vierzähligen Lagen ohne Freiheitsgrad, also mit ungleichwertigen C -Atomen.

Stets bilden die acht C -Atome eines Elementarbereichs zwei flächenzentrierte Gitter. Es sind daher in der nachfolgenden Tabelle, die alle sich aus den Raumgruppentabellen ergebenden Möglichkeiten

¹⁾ Die Diskussion der Intensitätsverhältnisse der Interferenzen (siehe weiter unten) lässt nur die Raumgruppen C_4^5 und C_{4v}^9 und damit die tetragonalpyramidale und die ditetragonalpyramidale Klasse ausschliessen. ²⁾ Man kann auch zu einem raumzentrierten Elementarbereich mit zwei Molekeln übergehen.

enthält¹⁾, nur die Koordinaten der Anfangspunkte der beiden *C*-Gitter angegeben. Das Koordinatensystem ist so gewählt, dass sich die *Ca*-Atome in der Lage $0\ 0\ 0$, $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$ befinden.

Tabelle 6. Die Koordinaten der Anfangspunkte der *C*-Atomgitter in den sechs möglichen Anordnungen.

	Koordination für den		Die Struktur ist möglich in den Raumgruppen
	flächenzentrierten Elementarbereich	raumzentrierten Elementarbereich	
I ₁	$00\ \frac{1}{2} \pm u$	$00\ \frac{1}{2} \pm u$	$D_{4h}^{17}, D_{4h}^9, C_{4h}^5, V_d^9, V_d^{11}, S_4^2$
I ₂	$\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4} \pm u$	$0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4} \pm u$	S_4^2, V_d^9
II	$\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ u, \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2} + u$	$0\ \frac{1}{2}\ u, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2} + u$	C_{4v}^9, C_4^2
III ₁	$\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0, \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}$	$0\ \frac{1}{2}\ 0, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	$D_{4h}^{17}, D_{4h}^9, C_{4h}^5, V_d^{11}$
III ₂	$\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$	$0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}$	$D_{4h}^{17}, D_{4h}^9, C_{4h}^5, V_d^{11}, V_d^9, S_4^2$
IV	$00\ \frac{1}{2}, \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$	$00\ \frac{1}{2}, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}$	V_d^9, S_4^2

In den Strukturen I₁ und I₂ lassen sich Gruppen von je zwei *C*-Atomen unterscheiden. Der gegenseitige Abstand zweier *C*-Atome in diesen *C*₂-Radikalen ist gleich $2u$. Zur Veranschaulichung der

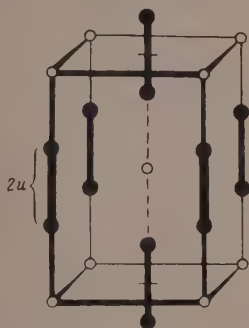


Fig. 5. Die kochsalzähnliche Struktur I₁ der Tabelle 6. Raumzentrierter Elementarbereich.

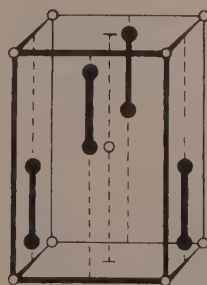


Fig. 6. Die zinkblendeähnliche Struktur I₂ der Tabelle 6. Raumzentrierter Elementarbereich.

Strukturen mögen die Fig. 5 und 6 dienen. Dargestellt sind die raumzentrierten Elementarbereiche, weil sie wegen der kleineren Atomzahl übersichtlicher sind.

¹⁾ In der vorläufigen Mitteilung in den Naturw. 18, 305. 1930 sind versehentlich mehr Möglichkeiten aufgezählt.

Die Lage der Interferenzpunkte bzw. Linien fordert für das CaC_2 eine der sechs in der Tabelle 6 aufgezählten Strukturen. Um unter diesen die richtige zu finden und den Parameter zu bestimmen, müssen wir uns der Untersuchung der Reflexintensitäten zuwenden.

Der Strukturfaktor für alle angegebenen Strukturen ergibt sich bei Wahl flächenzentrierter Koordinaten zu:

$$\sum = (1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}) \cdot (Ca \cdot e^0 + C \cdot e^{2\pi i(hm' + kn' + lp')} + C \cdot e^{2\pi i(hm'' + kn'' + lp'')},$$

wenn m', n', p' und m'', n'', p'' die Koordinaten der Anfangspunkte der beiden C -Gitter sind. Der erste Klammerausdruck, der mit der Flächenzentrierung aller Teilgitter zusammenhängt, ist gleich Null, wenn hkl gemischt (teils gerade, teils ungerade) sind.

Wenn hkl ungemischt sind, so ist

$$\sum = 4Ca + 4C \cdot e^{2\pi i(hm' + kn + lp')} + 4C \cdot e^{2\pi i(hm'' + kn'' + lp'')}, \quad (1a)$$

woraus sich ergibt

$$\sum = 4Ca + 8C \cdot \cos \pi(h(m' - m'') + k(n' - n'') + l(p' - p'')) \cdot e^{\pi i(h(m' + m'') + k(n' + n'') + l(p' + p''))}. \quad (1)$$

Werden die Koordinatenwerte der einzelnen Strukturen der Tabelle 6 eingesetzt, so erhält man folgende Strukturfaktoren:

$$I_1: \sum = 4Ca + 8C \cdot \cos 2\pi lu \cdot (-1)^l$$

$$I_2: \sum = 4Ca + 8C \cdot \cos 2\pi lu \cdot i^{(h+k+l)}$$

$$II: \sum = 4Ca + 8C \cdot \cos \frac{\pi}{2} l \cdot i^{(h+k+l)} \cdot e^{2\pi i lu}$$

$$III_1: \sum = 4Ca + 8C \cdot \cos \frac{\pi}{2} l \cdot i^{(h+k+l)}$$

$$III_2: \sum = 4Ca + 8C \cdot \cos \frac{\pi}{2} l \cdot i^{(h+k)}$$

$$IV: \sum = 4Ca + 4C \cdot (-1)^l + 4C \cdot i^{(h+k+l)1}$$

Wie im folgenden gezeigt wird, ist mit den beobachteten Intensitäten nur die Struktur I_1 verträglich, und zwar mit dem Parameter $u = 0.11 \pm 0.02$.

Die Angaben der beobachteten Intensitäten beruhen auf Schätzung der Linienstärke von Pulveraufnahmen. Die berechneten Intensitäten

¹⁾ Für die Struktur IV ist es zweckmässig, von der Gleichung (1a) auszugehen, da die Gleichung (1) die Zusammensetzung nichtrechtwinkliger und nichtparalleler Vektoren notwendig macht.

sind gleichgesetzt dem Produkt $H \cdot L \cdot |\Sigma|^2$, worin H der Häufigkeitsfaktor der betreffenden Netzebene, L der LORENTZ- und der Polarisationsfaktor $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}$ und $|\Sigma|^2$ das Quadrat des absoluten Betrages des Vektors Σ ist. Σ ist aus den obigen Formeln berechnet worden, indem die Zahl 20 für Ca und 6 für C eingesetzt worden ist¹⁾.

Die Fig. 7 und 8 beziehen sich auf die Strukturen I_1 und I_2 . Links sind die beobachteten Intensitätsverhältnisse benachbarter DEBYE-Linien angegeben, soweit sie nicht mit allen Parameterwerten verträglich sind. Rechts sind unter einem Massstab, der die Parameterwerte von 0 bis 0.5 wiedergibt, diejenigen Werte durch schwarze Linien gekennzeichnet, die Widersprüche zu den beobachteten Intensitätsverhältnissen bedingen. Als Widersprüche sind hierbei Abweichungen des berechneten vom beobachteten Intensitätsverhältnis um mehr als etwa 50 % verzeichnet. Man sieht, dass bei I_1 eine Stelle, die einem Parameterwert von 0.10 bis 0.12 entspricht, durch schwarze Linien nicht abgedeckt ist.

Für die Struktur I_2 findet sich kein Parameterwert, der mit allen beobachteten Intensitätsverhältnissen verträglich ist. Von den Widersprüchen zwischen Beobachtung und Rechnung sei vor allem hervorgehoben, dass die in Wirklichkeit stärkste Linie des Films (200) sich unabhängig von der Wahl des Parameters (da $l = 0$) als sehr schwache Linie berechnet. Somit ist die Struktur I_2 widerlegt.

Zur Widerlegung der übrigen Strukturen, die alle schon vom chemischen Standpunkt zu verwerfen sind, mögen einige kurze Hinweise genügen.

¹⁾ Bei exakten Intensitätsberechnungen wird das Streuvermögen der Atome nicht konstant gleich der Elektronenzahl gesetzt, sondern eine Funktion von $\sin \theta$ benutzt. [Die sogenannte F -Kurve der Atome; siehe z. B. R. HARTREE, Phil. Mag. (6) 50, 289. 1925; W. L. BRAGG, J. WEST, Z. Krist. 69, 118. 1928.] Wegen der rohen Schätzung der Intensitäten bringt diese genaue Berechnung hier keine Vorteile. Das Streuvermögen der Atome fällt mit wachsendem $\sin \theta$, und zwar bei leichten Atomen schneller als bei schwereren. Dies ist bei der hier ausgeführten Berechnung dadurch berücksichtigt, dass für das Streuvermögen die Elektronenzahl der Atome und nicht der Ionen eingesetzt worden ist, wodurch das Streuvermögen des C -Atoms rechnerisch herabgesetzt wird. Tut man das nicht (rechnet man mit Ionen), so ergibt die Berechnung eine viel zu starke Schwächung der Interferenzen, bei denen in der Formel für Σ das Glied mit C gross und negativ ist. Eine Ermittlung der F -Kurve des C -Atoms durch eine genaue Intensitätsauswertung beim CaC_2 wäre von besonderem Interesse, da sie Auskunft über die Elektronenverteilung in der C_2 -Gruppe geben könnte.

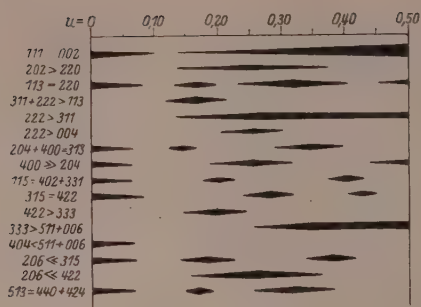


Fig. 7. Vergleich der aus der Struktur I_1 berechneten Intensitäten mit den gefundenen.

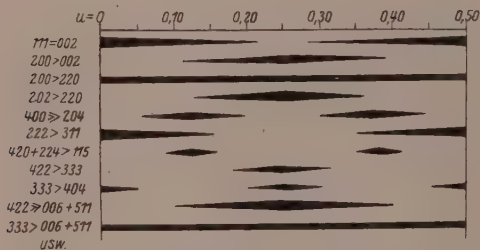


Fig. 8. Vergleich der aus der Struktur I_2 berechneten Intensitäten mit den gefundenen.

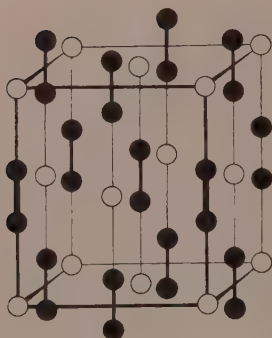


Fig. 9. Das CaC_2 -Gitter im flächenzentrierten Elementarbereich.

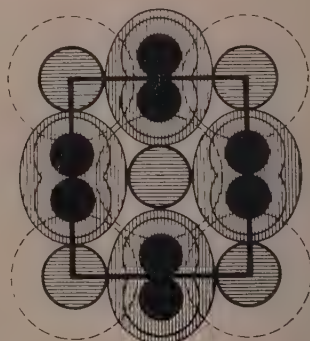


Fig. 10. Die (100)-Ebene des flächenzentrierten Elementarbereichs des CaC_2 .

Für II (siehe Tabelle 6) ergibt sich für alle Reflexe mit ungeraden Indices $\Sigma = 4Ca$, da $\cos \frac{\pi}{2} l$ gleich Null wird. Die Intensität der Reflexe ($h k 0$) ist ebenfalls unabhängig vom Parameter, da $\Sigma = 4Ca + 8C \cdot (-1)^{\frac{h+k}{2}}$. Hieraus folgt wieder, dass die Linie (200) sehr schwach sein müsste, viel schwächer als die Linien (111) und (220):

$$I_{111} : I_{200} : I_{220} = 160 : 9 : 65,$$

während die Beobachtung das Intensitätsverhältnis 40:120:50 ergibt.

Die Strukturen III₁ und III₂ sind Spezialfälle von II (III₁ auch von I₁) und somit schon mit dieser widerlegt.

Die Struktur IV steht schliesslich ebenfalls im Widerspruch mit den beobachteten Intensitäten, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Indices	Intensität beob.	Intensität ber.
200	120	48
202	80	163
404	5	36
315	40	10

Mithin ist nur die Struktur I₁ möglich. Die beste Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung erhält man mit $u = 0.11$. Die Tabelle 7 bringt den Vergleich.

Tabelle 7. Vergleich der beobachteten und berechneten Linienintensitäten der CaC_2 -Pulveraufnahmen.

hkl	$H \cdot L$	$H \cdot L \cdot \Sigma ^2 \cdot 10^{-4}$ für $u = 0.11$	Beob. Intensität
111	250	46	40
002	60	48	40
200	90	148	120
202	100	80	80
220	40	65	50
113	80	86	50
311	110	20	30
222	55	44	50
004	13	1.6	5
204	40	5	5
400	18	30	35
313	70	71	40
331	30	6	30
402	30	24	
224	28	4	50
420	27	44	
115	27	43	30
422	48	38	40
333	23	25	20
006	6	1.8	15
511	45	8	

Tabelle 7 (Fortsetzung).

hkl	$H \cdot L$	$H \cdot L \cdot \Sigma ^2 \cdot 10^{-4}$ für $u = 0.11$	Beob. Intensität
404	22	3	5
315	43	68	40
206	22	7	10
424	45	6	24
440	11	18	
513	45	48	
226	23	7	35
531	48	9	
442	24	19	
335	25	40	40
600	12	20	30

e) Die polarisationsmikroskopische Untersuchung.

Die gepulverten Carbide des *Ca*, *Sr* und *Ba* zeigten unter dem Polarisationsmikroskop alle starke Doppelbrechung (hohe Interferenzfarben) und Pleochroismus. Die Art der Doppelbrechung war am einfachsten beim *BaC₂* festzustellen: Es zeigte im parallelen Licht Auslöschung parallel den Spaltrissen und Kornkanten und im konvergenten Licht ein einachsiges optisch positives Achsenkreuz. Ebenso eindeutig liess sich die Einachsigkeit bei dem *CaC₂*-Präparat der Bayerischen Stickstoffwerke nachweisen. Beim selbst hergestellten *CaC₂* und in geringerem Masse beim *SrC₂* wurden neben sich optisch positiv einachsig verhaltenden Körnern sehr oft solche gefunden, die entweder schiefe Auslöschung oder im konvergenten Licht ein Achsenkreuz zeigte, das sich beim Drehen des Präparates öffnete. Die einfachste Erklärung für diese Erscheinung ist die, dass sich die Kristalle infolge der schnellen Erstarrung der Schmelze in einem Spannungszustand befinden. Dieser Deutung entspricht, dass beim *SrC₂* solche Anomalien seltener und beim *BaC₂* gar nicht gefunden wurden, da die Erstarrungspunkte der Carbidschmelzen in dieser Reihenfolge fallen. Ebenso zeigt technisches *CaC₂*, das wegen der grösseren Substanzmenge langsamer erstarren muss, diese Anomalien seltener als im kleinen Laboratoriumsofen hergestelltes.

Die untersuchten Körner der gepulverten Carbide hatten Durchmesser von der Grössenordnung 0.01 mm. Sie waren oft optisch einheitlich, oft aber auch aus verschiedenen orientierten Kristallen zusammengesetzt. Beispielsweise bestand ein *SrC₂*-Korn aus Lamellen, von denen die einen stets dunkel blieben und ein einachsiges Achsen-

kreuz zeigten, also mit der optischen Achse parallel zur Blickrichtung standen, die anderen Lamellen zeigten gerade Auslöschung, waren also mit der optischen Achse senkrecht zur Blickrichtung orientiert. Die optische Achse lag also stets in der Lamellenebene, aber von Lamelle zu Lamelle um 90° gedreht. Nachdem diese rechtwinklige Verwachsungsart dann auch röntgenographisch bei CaC_2 , SrC_2 , BaC_2 als ganz allgemein nachgewiesen worden war, wurde noch nach folgendem Effekt unter dem Polarisationsmikroskop gesucht: Wenn die Achsen zweier rechtwinklig verwachsener Kristalle senkrecht zur Mikroskopachse liegen, so werden beim Drehen des Präparats zwischen gekreuzten Nicols beide Kristalle gleichzeitig Verdunkelung und Aufhellung zeigen; mit Hilfe eines Gipsplättchens lässt sich aber zeigen, dass keine Einheitlichkeit vorliegt: Die Interferenzfarbe des in Hellstellung gebrachten Kornes wird sich durch Einschieben des Gipsplättchens Rot 1. Ordnung nicht einheitlich ändern, sondern fallen, wo die optische Achse senkrecht zur optischen Achsenebene des Gipsplättchens liegt, und steigen, wenn die Achse parallel liegt. Diese Erscheinung wurde auch tatsächlich gefunden: Ein CaC_2 -Körnchen, das einheitlich auslöschte und Gelb 1. Ordnung als Interferenzfarbe zeigte, änderte diese Farbe durch Einschieben des Gipsplättchens teils in ein sehr schwaches Gelb (fast weiss) 1. Ordnung, teils in Blaugrün 2. Ordnung.

Wegen der Eigenfarbe der Präparate, der Unregelmässigkeiten der Körner, der Verwachsungen und der Spannungserscheinungen ist die polarisationsmikroskopische Untersuchung recht schwierig¹⁾. Die genannten Ergebnisse ergeben aber trotzdem eine Bestätigung der röntgenographischen Befunde, und zwar sowohl hinsichtlich des Kristallsystems, das sich durch die optische Einachsigkeit und die rechtwinklige Lage der Spaltrisse als tetragonal erwiesen hat, als auch hinsichtlich der Verwachsungsart²⁾.

1) Herrn Privatdozent Dr. CHUDOBA danke ich herzlich für die lebenswürdige Unterstützung dieser Untersuchungen. 2) Eine sorgfältige polarisationsmikroskopische Untersuchung des CaC_2 ist von C. H. WARREN (Am. J. Sci. (5) 3, 120. 1921) vorgenommen worden. Auch er findet starke Doppelbrechung und optische Einachsigkeit. Er beobachtet auch, dass die Körner oft aus Lamellen bestehen, die parallel den Kornkanten, manchmal auch im Winkel von 45° hierzu (vgl. S. 462) liegen. Er hält sie jedoch für Zwillingslamellen.

3. Betrachtungen zum Strukturmodell des CaC_2 .

a) Bau und Ladung der C_2 -Gruppe.

Da die Erfahrung lehrt, dass röntgenographische Strukturbestimmungen recht oft zu falschen Resultaten geführt haben, seien im folgenden noch einige Gesichtspunkte zusammengestellt, die zur Bestätigung der angegebenen Struktur dienen können.

Da vom chemischen Standpunkt das Vorhandensein von C_2 -Radikalen gefordert werden muss¹⁾, kommen, wenn wir die Translationsgruppe als sichergestellt annehmen, nur die Strukturen I_1 und I_2 in Frage. Es kommt zwar oft vor, dass eine Struktur ein Radikal enthält, das chemisch nicht zu fassen war, weil der Chemiker für seine Untersuchungen den Kristall zerstören — lösen — muss, wobei weniger stabile Komplexe leicht zerstört werden. Die chemisch festgestellten Komplexe sind aber röntgenographisch stets bestätigt worden.

Für den Abstand der Atome in der C_2 -Gruppe liefert der Atomabstand in der C_2 -Molekel eine wertvolle Vergleichsmöglichkeit. Dieser berechnet sich aus dem Bandenspektrum (Trägheitsmoment) zu 1.32 \AA^2 , während aus dem röntgenographisch ermittelten Parameter des CaC_2 für den C-C-Abstand $1.4 \pm 0.2 \text{ \AA}$ folgt³⁾.

Zur Prüfung des aus den Intensitätsverhältnissen der Reflexe gezogenen Schlusses, dass die Lagerung der C_2 -Gruppen die der Struktur I_1 (Fig. 5) und nicht die der Struktur I_2 (Fig. 6) ist, können wir folgende Überlegung heranziehen: Die Struktur I_1 lässt sich als deformiertes Kochsalzgitter auffassen (vgl. Fig. 9): An Stelle der einatomigen Anionen sind die C_2 -Gruppen getreten, die alle mit ihrer Längsausdehnung parallel einer Achse liegen und dadurch eine Verlängerung dieser Achse bewirken. Analog lässt sich die Struktur I_2 als deformierte Zinkblendestruktur auffassen. Nun beanspruchen nach V. M. GOLDSCHMIDT die Atome in den Zinkblendestrukturen stets einen Raum, der der Grösse der neutralen Atome entspricht. Man überzeugt sich leicht an Hand der Fig. 6, dass neutrale Ca-Atome mit einem Radius von 1.9 \AA keinen Raum für die C-Atome belassen würden. Ausserdem bilden die Metalle der Unter-

¹⁾ Vgl. hierzu die von C. HERMANN (Z. Krist. **66**, 314. 1928) geübte Kritik an der CaC_2 -Struktur von DEHLINGER und GLOCKER. ²⁾ R. MECKE, M. GUILLERY, Physikal. Z. **28**, 482. 1927.

³⁾ Zum Vergleich: Der Abstand S—S beträgt in der freien S_2 -Molekel 1.81 \AA , im Pyrit 2.08 \AA . Der C—C-Abstand beträgt im Graphit 1.42 , im Diamant 1.54 , in der C_2H_2 -Molekel 1.19 \AA (letzteres nach R. MECKE).

gruppe *a* der langen Perioden des Systems der Elemente niemals Verbindungen mit Zinkblendegitter. Wenngleich diese Betrachtungen eine Extrapolation der Gesetze des kubischen Zinkblendegitters auf ein tetragonal deformiertes enthalten, stützen sie doch den röntgenographischen Befund.

Die Unterbringung der C_2 -Gruppen in der kochsalzähnlichen Struktur I_1 wird am besten durch die Darstellung der (100)-Fläche des flächenzentrierten Elementarbereichs gezeigt (Fig. 10). In den Ecken und in der Mitte dieser Fläche befinden sich die wagerecht schraffiert gezeichneten Ca^{++} -Ionen mit dem Radius von 1.06 \AA . Der gestrichelte Kreis soll auch hier dem Radius des neutralen Ca -Atoms (1.9 \AA) entsprechen¹⁾. Die C -Atome sind zunächst als schwarze Kreisflächen mit einem Durchmesser, der dem Atomkernabstand in der C_2 -Gruppe entspricht, eingezeichnet. Zweifellos ist jedoch die C_2 -Gruppe nicht derart aus zwei Kugeln aufgebaut, sondern besitzt eine beiden Atomen gemeinsame Wirkungssphäre. Falls der Kristall aus Ionen aufgebaut ist, müssen wir diese Wirkungssphäre, der wir die Form eines Rotationsellipsoids geben wollen, bis zur Berührung mit der Oberfläche der Ca^{++} -Ionen ausdehnen. Hierdurch erhält der Querschnitt der C_2^{--} -Ionen die in der Fig. 10 senkrecht schraffierte Gestalt. Die Länge des C_2^{--} -Ions würde sich hiernach zu 4.2 \AA ergeben, die Breite zu 3.3 \AA . Annähernd dieselbe Grösse errechnet sich auch aus den Gitterdimensionen des SrC_2 und BaC_2 . Die Carbide der seltenen Erden (LaC_2 und CeC_2) ergeben bei Verwendung der Radien der dreiwertigen Metallionen etwa dieselbe Länge, aber eine um etwa 10% kleinere Breite.

Die Frage der Ladung der Gitterbausteine lässt sich röntgenographisch nicht entscheiden. Es spricht jedoch vieles für eine weitgehende Analogie des Aufbaues von CaC_2 und CaO , also für ein Ionengitter. Das Kochsalzgitter ist bis jetzt nur bei Salzen gefunden worden oder aber bei metallischen Verbindungen wie TiC , $SnSb$. Energetisch dürfte die Bildung eines Ionengitters aus Ca -Atomen und C_2 -Molekeln leicht möglich sein²⁾: Die C_2 -Molekel geht durch Aufnahme von zwei Elektronen in ein Ion mit zehn Valenzelektronen über. Das entspricht der Valenzelektronenzahl der N_2 -Molekel, die

¹⁾ Radien nach V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII. Oslo 1926.

²⁾ Ein BORNscher Kreisprozess für die Bildung eines Ionengitters aus C_2^{--} - und Ca^{++} -Ionen lässt sich nicht aufstellen, da ausser der Elektronenaffinität auch die Dissoziationsenergie der C_2 -Molekel unbekannt ist.

augenscheinlich eine sehr stabile Elektronenkonfiguration bildet. Die Zahl von zehn Valenzelektronen wird auch sonst angestrebt, wie z. B. die Molekel CO und das Ion CN^- („Pseudohalogen“) zeigen. Das Ion C_2^{--} wäre also isoster mit N_2 , CO , CN^- , und die Molekel C_2 , der sicherlich eine gewisse Elektronenaffinität zugesprochen werden kann, wäre als „Pseudochalkogen“ zu bezeichnen.

b) Modellmässige Betrachtungen über die Verwachsung.

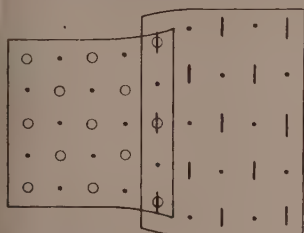
Das in Fig. 9 wiedergegebene Strukturmodell veranschaulicht deutlich, dass die Richtung der c -Achse durch die Richtung der C_2 -Gruppen gegeben ist. Dies ergibt eine einfache Erklärung für die senkrechte Verwachsung: Wird bei der Kristallisation eine C_2 -Gruppe in falscher Richtung eingebaut, so wächst der Kristall mit veränderter c -Achsenrichtung weiter. Da das CaC_2 bei sehr hoher Temperatur kristallisiert, ist eine solche Störung des Wachstums leicht vorstellbar. Man kann dieselbe Überlegung auch in folgende Form kleiden: Wären die C_2 -Gruppen um ihren Schwerpunkt frei drehbar, so wäre die Ursache für die tetragonale Verzerrung des $NaCl$ -Gitters verschwunden. Die Temperaturbewegung wird ein Pendeln der C_2 -Gruppen um den Schwerpunkt veranlassen. Mit steigender Temperatur ist daher eine Verringerung der tetragonalen Verzerrung zu erwarten, eine Annäherung des Achsenverhältnisses an den Wert 1. Schon bei Zimmertemperatur ist c nur um 16% grösser als a . Man kann daher sagen, dass der Unterschied in der Grösse der c - und a -Achse innerhalb der Grenzen liegt, die für eine isomorphe Verwachsung zulässig sind, und von einer Selbstisomorphie des CaC_2 in den verschiedenen Richtungen sprechen.

Bei der Verwachsung zweier (100)-Flächen (Fig. 11a) werden die c -Achsen beider Kristalle genau senkrecht zueinander stehen. Es ist aber denkbar, dass auch andere Flächen zusammenwachsen, oder anders ausgedrückt, dass der Richtungswechsel der C_2 -Gruppen in einer schief zu den kristallographischen Achsen stehenden Schicht erfolgt (Fig. 11b). In diesem Fall werden die c -Achsen der beiden verwachsenen Kristalle nicht genau senkrecht zueinander stehen, weil — um beim Beispiel der Fig. 11b zu bleiben¹⁾ — die Fläche (101) mit der c -Achse nicht genau einen Winkel von 45° bildet. Der Grad dieser Abweichung ist abhängig von der Grösse des Achsenverhältnisses.

¹⁾ Diese Verwachsung von Lamellen ist von C. H. WARREN (Am. J. Sci. (5) 3, 120. 1921) beobachtet worden.

In den Fig. 11a und b ist $\frac{c}{a} = 1.5$, was gegenüber dem Achsenverhältnis des CaC_2 stark übertrieben ist.

Solche nicht genau rechtwinklige Verwachsungen bedingen vielleicht die Verzerrung der Reflexpunkte der WEISSENBERG-Aufnahmen



- Ca -Atom
- | C_2 -Gruppe || der Zeichenebene
- C_2 - " \perp zur " "
- ⊕ C_2 - " in der Schicht des Richtungswechsels

Fig. 11a.

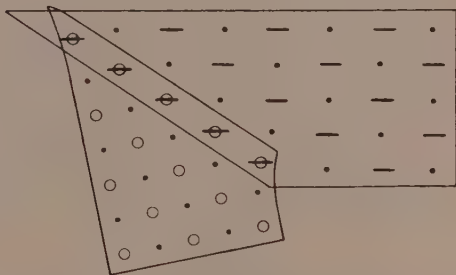


Fig. 11b.

Fig. 11a. Schematische Zeichnung der Verwachsung zweier (100)-Flächen von CaC_2 -Kristallen. Achsenverhältnis übertrieben gross: 1.5.

Fig. 11b. Verwachsung einer (110)- mit einer (101)-Fläche.

zu Strichen. Diese Striche sind nicht ganz gleichmässig, sondern zeigen „Knoten“ in Abständen von etwa 3 mm, was einer sprungweisen Änderung der Orientierung um etwa 3° entsprechen würde.

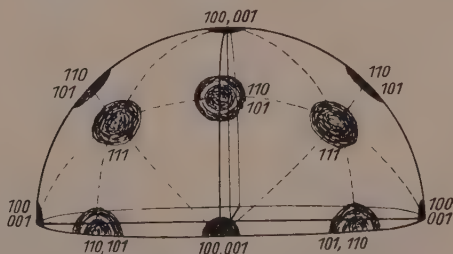


Fig. 12. Lagekugel eines CaC_2 -Spaltstückes mit den Repräsentationspolen der Flächen (100), (110), (111).

Man kann das Carbidspaltstück auch vom Standpunkt der Faserdiagrammuntersuchungen beschreiben. Denken wir uns das Spaltstück im Zentrum einer Kugel festgehalten, so bilden die Schnittpunkte der auf den Netzebenen des Spaltstückes errichteten Normalen mit der Kugeloberfläche die sogenannten Repräsentations-

punkte der Netzebenen. Aus den WEISSENBERG- und den Drehaufnahmen lassen sich diese Repräsentationspunkte ermitteln. Sie sind in Fig. 12 für die Netzebenen (100), (001); (110), (101); (111) eingezeichnet. Die Figur bildet nur die halbe Kugel ab, und die Repräsentationspole sind nur auf der vorderen Hälfte der Halbkugel eingezeichnet. Da bei den WEISSENBERG-Aufnahmen die Reflexionspunkte zu Strichen auseinandergezogen sind, hat man auf der Lagekugel statt der Repräsentationspunkte Flächenstücke zu zeichnen. In der Figur sind diese Flächenpole kreissymmetrisch gezeichnet, was aber durch die Aufnahmen nicht bewiesen und auch nicht wahrscheinlich ist. Für die Kugeloberfläche und somit auch für das Spaltstück ergeben sich aber unabhängig hiervon die Symmetrieelemente der Würfelklasse der WEISSENBERG'schen Anisotropieklassen. Die Symmetrieelemente sind $Z(+)$ $3(A_4(+))$ $E(+)$ $4A_3(+)$ $6(A_2(+))$ E^1 , also dieselben wie im kubisch holoeidrischen Kristallsystem.

4. Die Carbide LaC_2 , CeC_2 , PrC_2 , NdC_2 .

Die Carbide des Praseodyms und Neodyms wurden mir freundlicherweise von der Deutschen Gasglühlicht- und Auer-Gesellschaft zur Verfügung gestellt, wofür ich Herrn Direktor Dr. d'ANS zu Dank verpflichtet bin. Die Carbide des Lanthans und des Cers wurden in dem oben beschriebenen Lichtbogenofen aus Kienruss oder Graphitpulver und den Oxyden La_2O_3 bzw. CeO_2 hergestellt. Diese Carbide sind (im Gegensatz zu den Angaben von MOISSAN) undurchsichtig, metallisch glänzend, messinggelb. Das LaC_2 war dunkler als das CeC_2 ; PrC_2 und NdC_2 heller als CeC_2 .

Bei den selbst hergestellten Carbiden der seltenen Erden (auch des ThC_2) war der erstarrte Regulus oft von einem dünnen Graphithäutchen umgeben. Auch nach grobem Pulvern zeigten dann die einzelnen Körnchen eine schwarz metallglänzende Oberfläche von Graphit. Diese Oberfläche ist rissig, mit einer charakteristischen Anordnung der Risse, die Winkel von 60° miteinander bilden. Die Körnchen sind oft durch ebene Flächen begrenzt und bieten daher das Bild von Kristallen, doch sind die Winkel, unter denen die Flächen zusammenstossen, ganz regellos. Die Erklärung ist wohl die, dass beim Erstarren sich ausscheidender Graphit dünne ebene Lamellen bildet, die aber durch eine regellose Bildung von Kristallkeimen entstehen und daher beim Wachsen in regelloser Weise zusammenstossen. Beim Pulvern erfolgt die Spaltung des Regulus längs diesen Lamellen, entsprechend der guten Spaltbarkeit des Graphits. Stark graphithaltiges Carbid kann mit dem Finger leicht zerrieben werden. Dabei behalten die Körnchen alle

¹⁾ Z = Symmetriezentrum; A_2 , A_3 , A_4 = 2-, 3- bzw. 4zählige Achsen; E = Symmetrieebene.

eine Graphithaut, unter der das messingfarbene Oxyd freigelegt werden kann. Bei der Zersetzung des Carbid's an feuchter Luft oder in Wasser bleiben die Graphithäutchen unzersetzt zurück.

Es gelang nicht, für Einkristallaufnahmen brauchbare Kristalle oder Spaltstücke zu erhalten. Daher konnten nur Pulveraufnahmen gemacht werden. Die gepulverten Carbide wurden ebenso wie das CaC_2 in Röhrchen aus Glas oder LINDEMANN-Glas mit Kupfer- K_α -Strahlung untersucht. Die Resultate sind in der Tabelle 8 zusammengestellt.

Da alle Reflexe von Netzebenen mit gemischten Indices fehlen, ist die Translationsgruppe dieser Carbide ebenfalls I'_y , und da sonst keine Auslöschungen auftreten, kommen die beim CaC_2 aufgezählten Raumgruppen (S. 452) und Strukturen (S. 453) in Frage. Eine Diskussion der Intensitäten ist bei diesen Carbiden wenig erfolgversprechend, da die Intensitäten fast ausschliesslich durch die schweren Metallatome bestimmt werden. Die Intensitätsverhältnisse entsprechen daher ziemlich genau dem Wert $H.L$, dem Produkt des Häufigkeitsfaktors und des LORENTZ-Faktors. Immerhin lässt sich, wenn man mit Σ^2 rechnet und wenn man die kochsalzähnliche Struktur annimmt, der Parameter bei diesen Carbiden in den Bereich von etwa 0.06 bis 0.18 einschliessen.

Für die kochsalzähnliche Struktur I_1 (Fig. 9) der Carbide der seltenen Erdmetalle sprechen im übrigen alle beim CaC_2 aufgezählten nicht röntgenographischen Gründe. Obgleich diese Carbide bei der Zersetzung mit Wasser kein reines Acetylen liefern, sind sie doch als Acetylderivate anzusprechen. Der neben dem Acetylen entstehende Wasserstoff bildet sich infolge der Oxydation der Kationen von der zweiwertigen zur dreiwertigen Stufe. Die sonst noch entstehenden Kohlenwasserstoffe (Äthylen, Äthan und Homologe) lassen sich als Reduktionsprodukte des Acetylens durch den naszierenden Wasserstoff auffassen.

Berechnet man unter der Annahme der kochsalzähnlichen Struktur mit Hilfe der Radien der dreiwertigen Kationen (nach V. M. GOLDSCHMIDT) die Dimensionen der C_2 -Gruppe, so findet man für die Länge 4.1 Å und für die Breite 3.1 Å in guter Übereinstimmung mit den bei den Carbiden der Erdalkalimetalle gefundenen Werten¹⁾.

¹⁾ Radien zweiwertiger Ionen der seltenen Erdmetalle sind nicht bekannt. Es dürfte aber auch richtiger sein, mit den Radien der dreiwertigen Ionen zu rechnen, da das dritte Valenzelektron, das in diesen Carbiden chemisch unbetätigt ist, wahrscheinlich frei ist und die metallischen Eigenschaften dieser Carbide bedingt.

Tabelle 8. Die Pulveraufnahmen von LaC_2 , CeC_2 , PrC_2 und NdC_2 . Die $\sin^2 \vartheta$ -Werte sind nur für CeC_2 wiedergegeben, weil sie bei den anderen Carbiden nichts Neues bieten.

hkl (fz.)		$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$		hkl (fz.)		$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$	
		gef.	ber.			gef.	ber.
111	m.—st.	53.7	53.5	404	m.	542	541
002	m.	56.9	56.4	315	m.	551	550
200	st.	79.7	79.0	206	m.	585	587
202	st.	137	135	424	s.—m.	617	620
Graphit?	s.	149	—	440	—	—	630
220	m.	159	158	513	m.	638	639
113	st.	167	166	226	s.	662	666
311	} st.	213	211	531	} m.	684	683
222				442			
004	s.	225	226	335	} m.	708	707
204	s.—m.	305	305	600			
400	m.	316	315	117	s.—m.	729	730
313	st.	326	324	602	m.—s.	764	764
331	m.	369	369	620	—	—	787
402		372	371	533	st.—m.	794	796
224	ss.	384	384	406	s.	825	823
115	} st.	394	392	622	} m.—st.	845	843
420				444			
422	st.	451	450	515	m.—st.	862	865
333	s.—m.	483	481	317	m.	888	888
006	ss.	511	508	426	} (m.—st.)	902	902
511	m.	528	526	008			

	a_{rz}	c	$\frac{c}{a}$	Dichte	
	Å	Å		röntg.	pykn.
LaC_2	5.54	6.55	1.18	5.353	5.02 ¹⁾
CeC_2	5.48	6.48	1.18	5.55	5.23 ²⁾
PrC_2 ³⁾	5.44	6.38	1.17	5.75	
NdC_2 ³⁾	5.41	6.23	1.15	6.08	

5. Das Thoriumcarbid ThC_2 .

Das untersuchte ThC_2 wurde ebenfalls im Lichtbogenofen aus Graphitpulver und dem Oxyd dargestellt. Es war wie die Carbide der seltenen Erden undurchsichtig, metallisch glänzend, etwa ebenso dunkelgelb wie das LaC_2 . Zur Darstellung wurden stärkere Ströme benötigt als bei den anderen Carbiden. Das vollständige Schmelzen des Carbid gelang in dem kleinen Ofen nur schwer. Die Reguli zeigten dieselbe Durchsetzung mit Graphitlamellen, wie sie oben beschrieben wurde. Die Zersetzung des ThC_2 durch Wasser und Säuren erfolgte bedeutend langsamer als bei den anderen Carbiden.

¹⁾ H. MOISSAN, C. r. 123, 148. 1896. ²⁾ H. MOISSAN, C. r. 122, 358. 1896.

³⁾ Vorläufige Ergebnisse einer Untersuchung gemeinsam mit Herrn NEUMANN und Herrn QUATRAM.

Auch vom ThC_2 gelang es nur Pulveraufnahmen zu machen. Die Resultate sind in der Tabelle 9 zusammengestellt. Die Auswertung der Filme, bei der die HULLSchen Kurven gute Dienste leisteten, ergab, dass überraschenderweise die c -Achse hier kürzer ist als die a -Achse.

Fast alle Linien der Filme liessen sich in ein Schema einordnen, das nur Reflexe von Netzebenen mit ungemischten Indices enthielt. Dies würde, wie bei den anderen Carbiden, für die Translationsgruppe I'_q und für die S. 452 und S. 453 aufgezählten Raumgruppen und Strukturmöglichkeiten sprechen. Das abweichende Achsenverhältnis macht jedoch hier die kochsalzähnliche (und ebenso die zinkblende-ähnliche) Struktur äusserst unwahrscheinlich. Müsste doch hier die Richtung, in der sich die C_2 -Gruppen erstrecken, gegenüber den anderen verkürzt sein. Es muss daher nach einer Möglichkeit gesucht werden, die C_2 -Gruppen senkrecht zur c -Achse unterzubringen. Das ist in der Translationsgruppe I'_q nicht möglich. Es ist aber zu beachten, dass die schweren Th -Atome so viel stärker beugend auf das Röntgenlicht einwirken als die C -Atome, dass Interferenzen, die durch die Lage der letzteren verursacht sind, eventuell der Beobachtung entgangen sein können. Die Berechnung zeigt, dass in der Tat die stärksten „Kohlenstofflinien“ nur etwa 1% der Intensität der stärksten „Thoriumlinien“ besitzen können. Es ist daher röntgenographisch zunächst nur erwiesen, dass die Th -Atome ein tetragonal flächenzentriertes Gitter bilden.

Sucht man aus den tetragonalen Raumgruppen die heraus, in denen

1. eine vierzählig flächenzentrierte (bzw. zweizählig-raumzentrierte) Lage für die Th -Atome vorhanden ist;
2. C_2 -Gruppen möglich sind, die nicht parallel der c -Achse stehen (d. h. Lagen mit einem Freiheitsgrad in der Richtung der a - oder der b - oder der a - und b -Achse vorhanden sind),

so erhält man folgende Zusammenstellung, die sich auf einen raumzentrierten Elementarbereich bezieht:

Raumgruppen	2 Th -Atome in 000 und $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	4 C -Atome in
1. V_d^1, D_4^1	ungleichwertig	$\frac{1}{2}\pm u\ 0\ 0, 0\frac{1}{2}\pm u\ 0$
2. V_d^1, D_4^1	„	$\frac{1}{2}\pm u\ \frac{1}{2}\ 0, \frac{1}{2}\pm u\ \frac{1}{2}\ 0$
3. $D_4^1 \dots$	„	$\frac{1}{2}\pm u\ \frac{1}{2}+u\ 0, \frac{1}{2}\pm u\ \frac{1}{2}-u\ 0$
4. V_d^2, D_{4h}^9	gleichwertig	$\frac{1}{2}\pm u\ 0\ 0, \frac{1}{2}\pm u\ \frac{1}{2}$
5. V_d^2, D_{4h}^9	„	$\frac{1}{2}\pm u\ \frac{1}{2}\ 0, 0\pm u\ \frac{1}{2}$
6. $D_{4h}^4 \dots$	„	$\frac{1}{2}\pm u\ \frac{1}{2}\pm 0, \frac{1}{2}\pm u\ \frac{1}{2}$

Die Möglichkeiten 1. und 4. ergeben wieder C_2 -Gruppen, die kürzer als breit sind. 3. ergibt C_4 -Gruppen. 2. befriedigt nicht, weil die C_2 -Gruppen etwa die Form eines dreiaxigen Ellipsoids haben müssten, in welchem die Verbindungslinie der beiden C-Atome nicht in der Richtung der grössten Achse liegt.

Die beiden Strukturen 5 und 6 ergeben eine sehr befriedigende Raumerfüllung. Rechnet man mit den Dimensionen der C_2 -Gruppe, wie sie sich bei den seltenen Erdcarboniden ergaben (Länge = 4.1 \AA , Breite = 3.1 \AA) und mit dem Durchmesser des Th^{4+} -Ions nach V. M. GOLDSCHMIDT (2.2 \AA), so ergeben sich die Gitterdimensionen des ThC_2 in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung:

$$5. a_{tz} = 5.8 \text{ \AA} \quad c = 5.3 \text{ \AA},$$

$$6. a_{tz} = 6.3 \text{ \AA} \quad c = 5.3 \text{ \AA},$$

$$\text{gefunden: } a_{tz} = 5.85 \text{ \AA} \quad c = 5.28 \text{ \AA}.$$

Beide Strukturen lassen sich, ähnlich wie die CaC_2 -Struktur, als deformierte $NaCl$ -Gitter auffassen (vgl. Fig. 13). Nur liegen hier die C_2 -Gruppen nicht in Richtung einer Achse, deren Länge dadurch gegenüber der der anderen vergrössert ist, sondern abwechselnd in der Richtung zweier Achsen, die dadurch beide gegenüber der dritten verlängert sind. In jeder (001)-Netzebene (Basis) sind die C_2 -Gruppen gleichgerichtet, aber in den aufeinanderfolgenden Netzebenen jeweils um 90° in ihrer Richtung verschoben. Die beiden Strukturen unterscheiden sich da-

durch, dass in 5. die C_2 -Gruppen in der Richtung der Basiskanten des raumzentrierten Elementarbereichs liegen, während sie in 6. um 45° gedreht, also in der Richtung der Basiskanten des flächenzentrierten Elementarbereichs gelagert sind.

Die in der Tabelle 9 angegebenen berechneten Intensitäten beziehen sich auf die Struktur 5. Man sieht, dass das Fehlen der Reflexe mit gemischten Indices durchaus erklärlich ist. Unbefriedigend ist, dass die Filme eine Reihe von schwachen Linien zeigen, die nicht erklärt werden können und die daher Verunreinigungen zugeschrieben werden müssen.

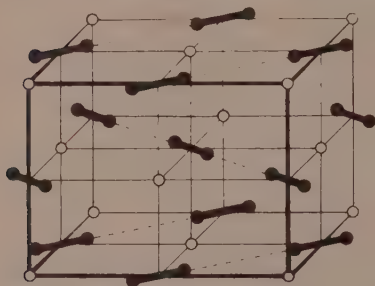


Fig. 13. Wahrscheinliche Struktur des ThC_2 .

Zusammenfassend muss gesagt werden, dass die Struktur des ThC_2 noch nicht vollständig aufgeklärt und sichergestellt ist. Die Untersuchungen werden fortgesetzt. Die bisherigen Ergebnisse machen eine der mit 5 (siehe Fig. 13) und 6. bezeichneten Strukturen sehr wahrscheinlich, in denen die Koordinaten der C-Atome im flächenzentrierten Elementarbereich folgende Werte haben:

$$5. \frac{1}{2} \pm u \bar{u} 0, \bar{u} \frac{1}{2} \pm u 0, \bar{u} \bar{u} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \pm u \frac{1}{2} \mp u \frac{1}{2};$$

$$6. \frac{1}{2} \bar{u} 0, 0 \frac{1}{2} \pm u 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \pm u \frac{1}{2} \frac{1}{2}.$$

Tabelle 9. Pulveraufnahme von ThC_2 . Kupfer- K_α -Strahlung, Nickelfilter.

hkl (fz.)	Intensität		$\sin^2 \theta \cdot 10^3$	
	gef.	ber.	gef.	ber.
001	—	0	—	—
110	—	1	—	—
111	st.	630	56.9	55.7
200	m.—st.	360	70.5	69.2
002	s.—m.	170	87.4	84.8
201	—	0	—	—
112	—	0.3	—	—
220	ss.	136	138	138
?	s.	—	142	—
202	m.—st.	300	156	154
221	—	3	—	—
310	—	2	—	—
003	—	0	—	—
311	st.	390	195	194
222	s.	176	223	223
113	m.	123	228	226
312?	s.—ss.	2	261	258
203?	—	0	—	—
400	s.—m.	51	277	277
401	—	0.1	—	—
330?	ss.	1.4	316	311
223	ss.	1.4	323	329
331	s.	100	336	333
004	—	32	—	339
420	s.	87	347	346
402	st.	77	361	362
313	—	210	—	364
421	—	3	—	—
114	—	0.1	—	—
?	s.	—	388	—
204	s.—m.	91	410	408
422	s.—m.	160	432	431
510?	sss.	0.2	446	449
403	—	0	—	—
511	s.—m.	170	465	471
224	s.—m.	75	481	477
333	ss.	68	500	502
314?	s.	1	511	512
?	s.	—	526	—
005	—	0	—	—
512	—	0.3	—	—
423	—	2	—	—
440	ss.	35	552	553
115	m.—st.	50	568	565
441	—	1	—	574
530?	s.—m.!	1	594	588
205	—	0	—	—
531	st.	130	614	609
404	—	59	—	616
600	—	23	—	622
442	m.	72	638	638
513	—	166	—	641

Tabelle 9 (Fortsetzung).

$h k l$ (fz.)	Intensität		$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$	
	gef.	ber.	gef.	ber.
601	—	0	—	—
334	—	2	—	650
?	s.	—	660	—
225	—	1	—	668
532	—	1	—	673
424	s.—m.	126	678	685
620	ss.—s.	59	687	691
315	st. {	144	702 {	703
602		52		707
621	—	0.05	—	713
?	s.	—	730	—
443	—	1.4	—	744
006	s.	28	758	763
622	st. {	138	775 {	777
533		174		779
514	—	0.4	—	788
116?	m.!	0.1	801	798
405	—	0	—	—
603	—	0	—	—
206	st.	118	832	832
335	m.—st.	106	850	841

$$a = 5.85 \text{ \AA}; \quad c = 5.28 \text{ \AA}; \quad \frac{c}{a} = 0.903;$$

Dichte: röntgenographisch 9.3; pyknometrisch¹⁾ 8.96.

6. Die Acetylide NaHC_2 und KHC_2 .

Für die Überlassung dieser Acetylide bin ich Herrn Prof. A. v. AN-TROPOFF und seinen Mitarbeitern, den Herren H. ARZT und J. MÜLLER zu Dank verpflichtet. Diese erhielten die Acetylide als Zwischenprodukt bei der Darstellung der Carbide, und zwar durch Einleiten von Acetylen in eine Lösung der Metalle in flüssigem Ammoniak. Die Vermutung, dass diese Stoffe möglicherweise denselben Bau haben wie die Carbide MeC_2 , veranlasste mich, sie in diesem Zusammenhang ebenfalls zu untersuchen. H. ARZT stellte fest, dass sie optisch positiv einachsig sind und demnach wegen der rechtwinkligen Lage der Kornkanten und Spaltrisse dem tetragonalen Kristallsystem angehören.

Die Acetylide lagen als feinkörniger Niederschlag vor, so dass nur eine röntgenographische Untersuchung nach der Pulvermethode in Frage kam. Leider waren die sehr feuchtigkeitsempfindlichen Stoffe nicht ganz unzersetzt, so dass mit dem Auftreten von Verunreinigungslinien gerechnet werden musste. In der Tabelle 10 sind

¹⁾ H. MOISSAN, ÉTARD, C. r. **122**, 576. 1896; L. TROOST, C. r. **116**, 1227. 1893, gibt 10.15 an.

Tabelle 10. Die Pulveraufnahmen von NaHC_2 und KHC_2 .
Kupfer- K_α -Strahlung. Nickelfilter.

Kupier-A₂Strahlung.

<i>hkl</i> (fz.)		<i>NaHC₂</i>			<i>KHC₂</i>	
		$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$			$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$	
		gef.	ber.		gef.	ber.
002	m.	35.1	35.5	m.	36	33
111	ss.	50.6	49.5	s.	43	41
200	ss.	65.2	?	sst.	65	65
	sst.	78.8	81.3		80	?
	s.	92.4	?		86	?
					95	?
202	m.—st.	117	117	m.	97	98
113		—	121		—	107
004	ss.	139	142	ss.	115	?
	ss.	146		m.	129	134
220	st.	163	163	m.	143	130
	ss.	167	?			?
222	s.—m.	199	198	m.	154	163
311		—	212	st.	171	170
204	s.—m.	222	223	m.	196	199
	m.—st.	241	?	s.	206	?
115	ss.	264	263		—	241
313	s.	284	283		—	237
				ss.	247	?
224	s.	306	305			264
006		—	320			301
400	m.	326	325	s.	258	259
402	s.	364	361	s.	297	293
331		—	375			300
206		—	401			366
420	m.—st.	405	406	m.	324	323
315	sss.	425	425	s.	371	371
422			442	s.	355	357
333	s.—ss.	444	445			367
404	ss.	469	467	s.	395	393
117			477		—	442
226	s.—m.	488	483	s.	430	431
511		—	536			430
424	s.	549	548	s.	456	457
008	ss.	564	568		—	535
335		—	587		—	501
513	ss.	606	609		—	496

NaHC_2 : $a = 5.40 \text{ \AA}$; $c = 8.17 \text{ \AA}$; $\frac{c}{a} = 1.51$; Dichte röntg. 1.33, Dichte pykn. 1.33.

KHC_2 : $a = 6.05 \text{ \AA}$; $c = 8.42 \text{ \AA}$; $\frac{c}{a} = 1.39$; Dichte röntg. 1.37, Dichte pykn. 1.37.

die Resultate der Pulveraufnahmen wiedergegeben. Verhältnismässig rein war das NaHC_2 , bei dem die Bestimmung der Gitterkonstanten und der Translationsgruppe als sichergestellt angesehen

werden kann. Viel schlechter waren die Diagramme vom KHC_2 . Da aber die hier gegebene Deutung eine dem $NaHC_2$ analoge Struktur ergibt und die hieraus berechnete Dichte mit der pyknometrisch bestimmten zusammenfällt, sind auch diese Ergebnisse wahrscheinlich richtig. Ganz mangelhaft waren die Diagramme vom ebenfalls untersuchten $LiHC_2$. Sie lassen sich zwar anscheinend analog den $NaHC_2$ Diagrammen auswerten, doch wird keine Übereinstimmung der röntgenographischen und pyknometrischen Dichte erzielt. Über das $LiHC_2$ werden daher hier keine weiteren Angaben gemacht. Die Untersuchungen werden fortgesetzt. Sie sind von besonderem Interesse, weil neben dem leichten Li -Atom die C -Atome besonders stark zur Wirkung kommen können.

Versuche beim $NaHC_2$ die Intensitäten auszuwerten, führten noch zu keinem Ergebnis. Daher steht röntgenographisch zunächst nur fest, dass die S. 452 für das CaC_2 aufgezählten Strukturmöglichkeiten auch für das $NaHC_2$ in Frage kommen. (Die Auslöschungsgesetze sind dieselben wie beim CaC_2 .) Eine Auswahl unter diesen Möglichkeiten ist nur durch Heranziehung nicht röntgenographischen Materials möglich, welches, wie beim CaC_2 ausgeführt, für die kochsalzähnliche Struktur I_1 spricht.

Über die Unterbringung des H -Atoms wäre folgendes zu sagen: Die HC_2 -Gruppe müssen wir uns als Ion HC_2^- vorstellen. Dieses Ion unterscheidet sich vom C_2^{--} -Ion nur durch das Hinzukommen eines Wasserstoffatomkernes. Röntgenographisch lässt sich der Ort eines elektronenfreien Protons nicht nachweisen. Aber darüber hinaus scheint auch indirekt ein Proton nicht nachweisbar auf die Elektronenverteilung in einer Molekel einzuwirken. J. C. McLENNAN und W. G. PLUMMER¹⁾ haben für Methan ein kubisch flächenzentriertes Gitter nachgewiesen mit dem Anfangspunkt des C -Atomgitters in 000; für den Wasserstoff kommt eine 16zählige Lage in uuu in Frage, aber die Intensitäten stimmen nur, wenn man den Parameter gleich Null setzt, also die Wasserstoffatome ganz unberücksichtigt lässt. Für die sauren Fluoride $NaHF_2$ und KHF_2 hat sich etwas Ähnliches ergeben²⁾: Der Wasserstoff fehlt scheinbar im Gitter. Raumgruppentheoretisch kann er nur zwischen den beiden F -Atomen der F_2 -Gruppen untergebracht werden. Analog liegt der Fall beim $NaHC_2$: Im raum-

¹⁾ J. C. McLENNAN, W. G. PLUMMER, Phil. Mag. [7] 7, 968. 1929. ²⁾ R. M. BOZORTH, J. Am. chem. Soc. 45, 2128. 1923; S. B. HENDRICKS, L. PAULING, J. Am. chem. Soc. 47, 2904. 1925.

zentrierten Elementarbereich brauchen wir für die H -Atome eine zweizählige Lage. Solche gibt es nur ohne Freiheitsgrad in 1. $00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, 2. $\frac{1}{2}0\frac{1}{4}, 0\frac{1}{2}\frac{3}{4}$, 3. $\frac{1}{2}0\frac{3}{4}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{4}$. (Vgl. hierzu Fig. 6.) Die Anordnungen 2. und 3. würden in der Struktur I_1 die Wasserstoffatome ganz von den C_2 -Gruppen trennen und sind daher vom chemischen Standpunkt indiskutabel. Die Anordnung 1. verlegt die H -Atome in das Zentrum der C_2 -Gruppen. Auch dies scheint vom chemischen Standpunkt unmöglich zu sein. Doch ist zu beachten, dass die genannte Anordnung lediglich die statistische Mittellage der H -Atome festlegen soll. Es bleibt die Möglichkeit offen, dass das H -Atom sich endständig an der C_2 -Gruppe befindet, dass aber die hiernach polar gebauten C_2H -Gruppen im Kristall nicht gleichgerichtet sind, sondern beide Richtungen statistisch gleichberechtigt vorkommen.

Das Verhältnis c/a ist beim $NaHC_2$ 1.51 und beim KHC_2 1.39, also bei beiden bedeutend grösser als bei den Carbiden MeC_2 . Aus dem Durchmesser des Na^+ -Ions (2.0 \AA) und des K^+ -Ions (2.6 \AA) und den Gitterdimensionen dieser Acetylide ergibt sich die Breite der HC_2 -Gruppe zu 3.4 \AA , also praktisch demselben Wert, den wir für die C_2 -Gruppe bei den Carbiden fanden (3.3 \AA); die Länge hingegen ist bedeutend grösser: 6.2 \AA beim $NaHC_2$ und 5.8 \AA beim KHC_2 . Für den Abstand der beiden C -Atome dürfen wir in der HC_2 -Gruppe keinen grösseren Wert annehmen als in der C_2 -Gruppe, denn die Bandenspektroskopie hat für die Acetylenmolekel H_2C_2 einen kleineren Abstand ergeben (1.19 \AA) als für die C_2 -Molekel (1.32 \AA)¹⁾.

Zusammenfassung.

1. Röntgenographische Untersuchungen nach der Pulvermethode ergaben für eine Reihe von Carbiden der Zusammensetzung MeC_2 (Acetylderivaten) ein tetragonal-flächenzentriertes Gitter mit vier Molekeln im Elementarbereich und die Gitterkonstanten²⁾ der Tabelle 11.

Die Auslöschungsgesetze ergeben die Translationsgruppe I'_q und mithin die Raumgruppen: $D_{4h}^{17}, D_4^9, C_{4h}^5, C_{4v}^9, C_4^5, V_d^9, V_d^{11}, S_4^2$. — Beim ThC_2 beweisen die beobachteten Auslöschungen nur, dass die Th -Atome ein flächenzentriertes Gitter bilden.

¹⁾ Nach mündlicher Mitteilung von Prof. R. MECKE. ²⁾ Es ist möglich, doch nicht zweckmässig, einen raumzentrierten Elementarbereich mit zwei Molekeln zu wählen.

Tabelle 11.

	a_{tz}	c	$\frac{c}{a}$	u	Dichte	
	Å	Å			röntg.	pykn.
CaC_2 . .	5.48	6.37	1.161	0.11	2.21	2.1
SrC_2 . .	5.81	6.68	1.150	—	3.26	3.19
BaC_2 . .	6.22	7.06	1.134	—	3.90	3.75
LaC_2 . .	5.54	6.55	1.18	—	5.35	5.02
CeC_2 . .	5.48	6.48	1.18	—	5.56	5.23
PrC_2 . .	5.44	6.38	1.17	—	5.75	—
NdC_2 . .	5.41	6.23	1.15	—	6.08	—
ThC_2 . .	5.85	5.28	0.903	—	9.3	8.96
$NaHC_2$.	5.40	8.17	1.51	—	1.33	1.33
KHC_2 . .	6.05	8.42	1.39	—	1.37	1.37

Von den sechs Möglichkeiten der Atomanordnung, die von den genannten Raumgruppen offen gelassen werden, kommt auf Grund unserer heutigen Kenntnis der Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und Kristallbau nur eine tetragonal deformierte Kochsalzstruktur in Frage, in der die Anionen durch C_2 -Gruppen vertreten sind, die alle in der Richtung der c -Achse liegen. Beim ThC_2 ist eine andere Anordnung der C_2 -Gruppen möglich (senkrecht zur c -Achse in zwei um 90° verschiedenen Lagen), und wegen der verkürzten c -Achse wahrscheinlich.

2. Beim CaC_2 wird durch eine Intensitätsdiskussion gezeigt, dass auch röntgenographisch nur die genannte kochsalzähnliche Struktur in Frage kommt, und dass der Parameter den Wert 0.11 ± 0.01 hat. Dies entspricht einem C - C -Abstand in der C_2 -Gruppe von 1.4 Å in guter Übereinstimmung mit dem aus der Bandenspektroskopie bekannten C - C -Abstand in der C_2 -Molekel von 1.32 Å.

3. Die Ergebnisse der Pulveraufnahmen werden beim CaC_2 durch vollständige Strukturdiagramme nach WEISSENBERG-BÖHM bestätigt. Dabei ergibt sich, dass die benutzten Carbidspaltstücke Polykristalle sind mit rechtwinklig in drei Richtungen verwachsenen Kriställchen. Das Spaltstück besitzt die Symmetrieelemente der Würfelklasse der WEISSENBERGSchen Anisotropieklassen, wodurch die bisherige Annahme kubischer Symmetrie erklärlich wird. Die Verwachsungsart (die auch beim SrC_2 und BaC_2 festgestellt wurde) lässt sich durch falsch gerichteten Einbau der C_2 -Radikale bei der Kristallisation erklären.

4. Mit Hilfe des Polarisationsmikroskops wird die tetragonale Symmetrie und die rechtwinklige Verwachsung beim CaC_2 , SrC_2 , BaC_2 bestätigt. Die Grösse der Kriställchen ergibt sich von der Grössenordnung 10^{-2} mm.

5. Für die Acetylide NaHC_2 und KHC_2 wird die Lage des H -Atoms diskutiert mit dem Ergebnis, dass es sich wahrscheinlich endständig an der C_2 -Gruppe befindet, die hiernach polar gebauten HC_2 -Gruppen aber statistisch gleichmässig beide Richtungen einnehmen.

6. Für ein Ionengitter dieser Carbide und Acetylide spricht a) die kochsalzähnliche Struktur, b) eine beim SrC_2 wahrscheinlich gemachte orientierte Verwachsung mit dem Oxyd, c) die Wahrscheinlichkeit, dass die C_2^- - und die HC_2^- -Gruppe eine ausgesprochene Elektronenaffinität besitzen, indem sie die Elektronenkonfiguration der V_2 -Molekel anstreben.

7. Die untersuchten Carbide gehören mithin einem neuen Gittertyp an, der ebenso, wie z. B. das Pyritgitter, eine grössere Anzahl von Stoffen umfasst. Wie das Pyritgitter vermag sich das CaC_2 -Gitter in gewissem Umfang unabhängig von der normalen Vertigkeit der Komponenten auszubilden. So wird den seltenen Erdmetallen formal eine Zweiwertigkeit aufgezwungen. Das dritte, chemisch unbetätigte Valenzelektron ist für die metallischen Eigenschaften der Carbide der seltenen Erden verantwortlich zu machen. — Ebenfalls in Analogie mit dem Pyritgitter scheint die Bildung des CaC_2 -Gitters an eine bestimmte Mindestgrösse des Kations gebunden zu sein.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für die Unterstützung dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet. Bevor das Chemische Institut der Universität Bonn mit einer eigenen Röntgenapparatur ausgestattet war, erlaubte mir Herr Prof. Dr. GREBE, im Röntgeninstitut der Universität Bonn zu arbeiten. Hierfür spreche ich auch an dieser Stelle meinen Dank aus.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.